

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年9月23日 (23.09.2004)

PCT

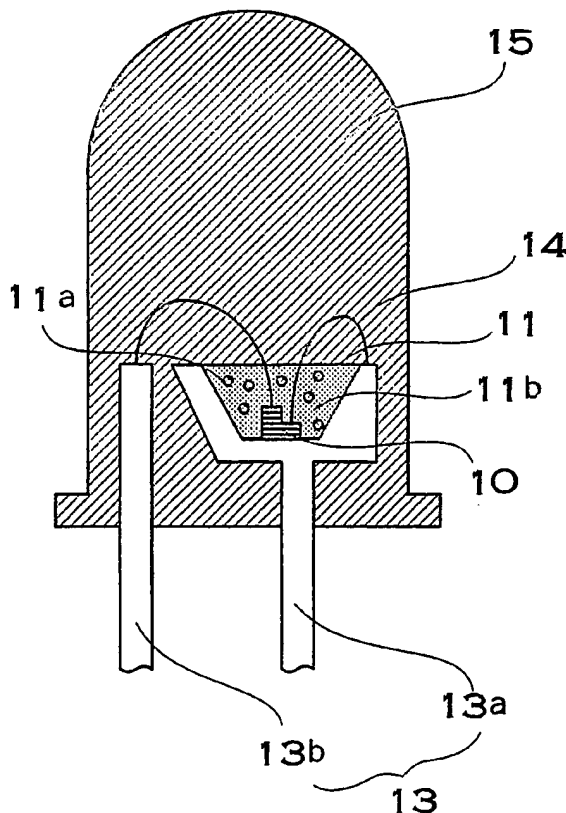
(10) 国際公開番号
WO 2004/081140 A1

- (51) 国際特許分類: C09K 11/02, 11/00, 11/80, 11/59, H01L 33/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003363
- (22) 国際出願日: 2004年3月12日 (12.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-068959 2003年3月13日 (13.03.2003) JP
特願2003-286742 2003年8月5日 (05.08.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日亜化学工業株式会社 (NICHIA CORPORATION) [JP/JP]; 〒7748601 徳島県阿南市上中町岡491番地100 Tokushima (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 玉置 寛人 (TAMAKI, Hiroto) [JP/JP]; 〒7748601 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内 Tokushima (JP). 祖父江 慎介 (SOFUE, Shinsuke) [JP/JP]; 〒7748601 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内 Tokushima (JP). 泉野 訓宏 (IZUNO, Kunihiro) [JP/JP]; 〒7748601 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内 Tokushima (JP). 武市 順司 (TAKEICHI, Junji) [JP/JP]; 〒7748601 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内 Tokushima (JP).
- (74) 代理人: 豊栖 康司, 外 (TOYOSU, Yasushi et al.); 〒7700871 徳島県徳島市金沢1丁目5番9号 Tokushima (JP).

/ 続葉有 /

(54) Title: LIGHT EMITTING FILM, LUMINESCENT DEVICE, METHOD FOR MANUFACTURING LIGHT EMITTING FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING LUMINESCENT DEVICE

(54) 発明の名称: 発光膜、発光装置、発光膜の製造方法および発光装置の製造方法



(57) Abstract: A luminescent device having a light-emitting element and a phosphor layer wherein the phosphor layer has a phosphor being excited by a light from the luminescent element and a binder for carrying the phosphor, the binder being an oxide-hydroxide gel prepared by mixing one or more sols containing one or more of the metal elements consisting of Al, Y, Gd, Lu, Sc, Ga, In and B to prepare an oxide-hydroxide sol and hardening the oxide-hydroxide sol. An oxide-hydroxide in a gel state exhibits a transmittance higher than that of the oxide-hydroxide in a multi-crystalline state appearing when a sol-gel reaction proceeds further. The oxide-hydroxide contains a hydroxide group or crystal water in a mount of 10 wt % or less. The phosphor layer prevents the phosphor from being blackened by the elapse of the time of years and provides a phosphor exhibiting a long life and high reliability and a device using the phosphor.

(57) 要約: 蛍光体が経年により黒化するのを防止し、長寿命で信頼性の高い蛍光体等を提供する。発光装置は、発光素子と蛍光体層を備え、蛍光体層は発光素子からの光で励起される蛍光体と、蛍光体を担持するバインダとを備える。バインダはAl、Y、Gd、Lu、Sc、Ga、In、Bのいずれかの金属元素を含むゾルを混合した酸化水酸化物のゾルを硬化させた酸化水酸化物ゲルである。酸化水酸化物のゲル状態における透過率は、ゾル-ゲル反応を進行させた多結晶状態における透過率よりも高い。また、酸化水酸化物中の水酸基又は結晶水の含

有量は10重量%以下である。

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/081140 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

発光膜、発光装置、発光膜の製造方法および発光装置の製造方法

5 技術分野

本発明は、照明用光源、LEDディスプレイ、バックライト光源、信号機、照明式スイッチ、各種センサおよび各種インジケータ等に利用される発光膜、発光装置、およびこれらの発光膜、発光装置の製造方法に関する。

10 背景技術

発光素子の光の一部を蛍光体により波長変換し、波長変換された光と波長変換されない発光素子の光とを混合して放出することにより、発光素子の光と異なる発光色を発光する発光装置が開発されている（例えば特開2002-198573号公報）。例えば、発光素子としてInGaN系材料を使った青色発光ダイオード（以下「LED」ともいう）を用い、その表面に $(Y, Gd)_3(A1, Ga)_5O_{12}$ の組成式で表されるイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体（以下「YAG」ともいう）を含むエポキシ樹脂等の透光性材料からなる蛍光部材をコーティングした白色LED発光装置が実用化されている。白色LED発光装置の発光色は、光の混色の原理によって得られる。LEDから放出された青色光は、蛍光部材の中へ入射した後、層内で吸収と散乱を繰り返した後、外へ放出される。一方、蛍光体に吸収された青色光は励起源として働き、黄色の蛍光を発する。この蛍光体の黄色光とLEDの青色光とが混ぜ合わされて、人間の目には白色として見える。

このようなLEDを用いたLED発光装置は、小型で電力効率が高く鮮やかな色の発光をする。また、LEDは半導体素子であるため球切れ等の心配がない。さらに初期駆動特性が優れ、振動やオン・オフ点灯の繰り返しに強いという特徴を有する。このような優れた特性を有するため、LED発光装置は各種の光源として利用されている。

しかしながら、従来の白色発光装置は、樹脂を多く使用しているため、高出力や波長の短い発光素子を用いると、樹脂が劣化するという問題があった。また、無機系のバインダを用いる場合、特にシリカゲル(SiO_2)を用いた硬化膜を使用する場合は、高出力や紫外線に晒されると、着色劣化し黒化するという問題があった。この原因は明らかでないが、シリカゾルに含まれる有機基が硬化後も残存し、強い光励起により還元されるためと思われる。

また発光装置の光の取り出し効率を改善するためには、発光膜の透過率を高くすることが考えられる。発光膜の透過率は、発光膜において蛍光体を担持するバインダの透過率に依存する。バインダにゾルを熱硬化させたゲルを使用する場合、一般には図1に示すようにゾルーゲル反応を進行させて多結晶に近づける程、図においてAで示すように発光膜の透過率が上昇すると考えられている。

しかしながら、ゲルを多結晶に近づけようとすれば高温での反応となるため、より多くの時間とエネルギーを必要とする。さらに高温のため半導体発光素子や蛍光体に悪影響を及ぼすという問題がある。例えばLEDチップをボンディングしたリード線が熱で破損したり、蛍光体が劣化する。したがって、光取り出し効率を向上させるためにゾルーゲル反応を進行させて多結晶の無機ガラス化することは、反応温度の面から困難が伴う。

さらに、ゾルーゲル反応を進行させて無機ガラス化したとしても、発光膜と発光素子との界面で様々な問題が生じる。例えばガラス化された界面で全反射が生じ、光の取り出し効率が低下したり、あるいは硬化されて発光素子や蛍光体との界面で空間層が形成され、空間層が障壁となって光の取り出しが困難になるといった問題が生じる。

さらにまた、LED等の発光素子を用いて発光層を励起する構成においては、

LEDの励起光の強いエネルギーに晒されて、発光層が劣化するという問題もある。劣化した発光層は黒っぽく着色されるので本来の透光性が損なわれ、光の取り出し効率が悪化する。このような黒化する着色劣化の原因は明らかにされていないが、発光層のバインダに使用されるシリカが原因と考えられる。

5 蛍光体を発光層に封止する封止材として、一般的な樹脂を利用しようとしても、強い光に晒されて著しく劣化するため、封止材に樹脂を使用することは困難である。このため、シリカ(SiO_2)等の透光性のバインダを使用している。ゾル状のシリカであるシリカゾルは結着性が良好で、透光性にも優れており、光の取り出し効率が良く、また工業的にも安価であるので利用し易い。

10 しかしながら、長期間LEDの強い光に晒されると、シリカバインダ層が着色劣化する。特に高出力の発光装置においては、高光密度、熱によってシリカバインダ層が劣化し、黒又は黒褐色に着色される。本発明者らが研究した結果、この原因は SiO_2 のシリカが酸素欠損により SiO_x ($x < 2$)を生成することにあると推測される。シリカバインダは、 250°C 以下の熱硬化温度では、 SiO_2 骨格中に水酸基、有機基が一部残存しているシリカゲルの状態である。このようなシリカゲルの状態中にLEDから高密度の光が入射すると、酸素欠損が起こり、 SiO_2 が SiO_x ($x < 2$)を生成する。このように、 Si が酸化還元され易いために、シリカゲルが酸素欠損を生じて着色劣化することが原因と考えられる。着色劣化が生じると、発光素子からの光出力が低下するという問題が生じる。

20 さらに近年、高出力の発光素子を用いた発光装置が開発されており、発光素子からの光により樹脂の劣化が促進される傾向にある。また、青色から可視光の短波長領域、さらには紫外領域と、波長の短い発光素子の開発が進んでいる一方で、これらの紫外線等に長時間耐えうる被膜は知られていない。一般的な樹脂を利用しようとしても、強い光に晒されて著しく劣化するため、被膜に樹脂を使用することは困難であった。

25 本発明は、このような問題点を解決するためになされたものである。本発明の主な目的は、光の取り出し効率を改善し、また信頼性に優れた発光膜、発光装置、発光膜の製造方法および発光装置の製造方法を提供し、さらには紫外線等による発光素子からの光により劣化し難い被膜を有する信頼性の高い発光装置及びその製造方法を提供することにある。

発明の開示

35 本発明の発光膜は、少なくとも発光材料を含むフィラー部材とバインダ部材で構成される発光膜であって、バインダ部材は少なくとも金属元素の酸化水酸化物を含有する。この発光膜は、蛍光体を含まない拡散層として使用することもできる。

また、本発明の他の発光膜は、発光材料が無機蛍光体であり、フィラー部材が無機フィラーであり、バインダ部材が一定価数の金属元素の酸化水酸化物を主体とする無機バインダであることを特徴とする。

40 発光膜は無機物を主体として形成され、また酸化水酸化物を構成する金属元素が一定価数を有することで、成膜後の化合物の酸化還元反応が抑制されて発光膜が安定となるため、高光密度、高温下の駆動でも劣化しない発光膜を得ることができる。

45 さらに、本発明の他の発光膜は、発光材料が無機蛍光体であり、フィラー部材が無機フィラーであり、バインダ部材が金属元素の酸化水酸化物を主体とする無機バインダであり、金属元素の酸化水酸化物が、少なくともIIIA族又はIIB族元素の酸化水酸化物であることを特徴とする。

3価の金属元素を使用することで、酸化還元反応の抑制効果が大きく、より安定した発光膜を得ることができる

50 さらにまた、本発明の他の発光膜は、IIIA族又はIIB族元素が、S

c、Y、Gd、Lu、又はB、Al、Ga、Inの少なくとも1種を含有することを特徴とする。

これらの元素は、酸化水酸化物の透明性が高く、また安定であり入手も比較的容易である。

5 さらにまた、本発明の他の発光膜は、バインダ部材に含有される金属元素の酸化水酸化物が、少なくともペーマイト構造、もしくは擬ペーマイト構造を有するAlの酸化水酸化物であることを特徴とする。

10 さらにまた、本発明の他の発光膜は、バインダ部材が、アルミニウムの酸化水酸化物と、バインダ部材に対して、0.5重量%～50重量%である、アルミニウムと異なるIIIA族元素又はIIIB族元素の酸化水酸化物とを含むことを特徴とする。

さらにまた、本発明の他の発光膜は、バインダ部材が、バインダ部材に対して、0.5重量%～50重量%の酸化ホウ素、もしくはホウ酸を含むことを特徴とする。

15 さらにまた、本発明の他の発光膜は、バインダ部材に含有される金属元素の酸化水酸化物が、イットリウムの酸化水酸化物であることを特徴とする。

さらにまた、本発明の他の発光膜は、バインダ部材が、イットリウムの酸化水酸化物と、バインダ部材に対して、0.5重量%～50重量%である、イットリウムと異なるIIIA族元素又はIIIB族元素の酸化水酸化物と、を含むことを特徴とする。

20 さらにまた、本発明の他の発光膜は、バインダ部材が、バインダ部材に対して、0.5重量%～50重量%の酸化ホウ素、もしくはホウ酸を含むことを特徴とする。

25 さらにまた、本発明の他の発光膜は、バインダ部材が、酸化水酸化物を含有する粒子の集合体により、架橋構造、網目体構造、又はポリマー構造を形成した多孔質体であることを特徴とする。

発光膜のバインダ部材の脱水、硬化を酸化物の状態まで完全に行わないことにより、膜を結晶質よりも非晶質化して結着力を増し、光取り出し効率の良好な発光膜を形成することができる。

30 さらにまた、本発明の他の発光膜は、バインダ部材が、酸化水酸化物を含有する無機粒子が充填されたゲル状であることを特徴とする。

さらにまた、本発明の他の発光膜は、発光膜の光透過率が、ゾルーゲル反応後に焼結させた場合の多結晶体もしくは非晶質体における透過率よりも高いことを特徴とする。

35 さらにまた、本発明の他の発光膜は、バインダ部材が、水酸基もしくは結晶水を、バインダ部材に対して10重量%以下含有することを特徴とする。

さらにまた、本発明の他の発光膜は、発光膜を構成するフィラー部材とバインダ部材との重量比が、フィラー／バインダについて0.05～30であることを特徴とする。

40 また、本発明の発光装置は、発光素子と、発光素子からの光の少なくとも一部を吸収し発光する発光層とを備える。この発光装置は、発光層が上述した発光膜であることを特徴とする。

さらに、本発明の他の発光装置は、発光層が発光素子を直接被覆することを特徴とする。

45 さらにまた、本発明の他の発光装置は、発光素子と、発光素子からの光の少なくとも一部を吸収し異なる波長の光を発光する発光層とを備える発光装置である。この発光装置は、発光層が、発光素子の光で励起される蛍光体粒子と、蛍光体粒子を該層内で分散して担持するバインダ部材とを有することを特徴とする。

50 さらにまた、本発明の他の発光装置は、550nm以下の発光波長を有する半導体発光素子と、波長で励起発光する蛍光体とを備えることを特徴とする。

さらにまた、本発明の他の発光装置は、410nm以下の発光波長を有する半導体発光素子と、波長で励起発光する蛍光体とを備えることを特徴とする。

さらにまた、本発明の他の発光装置は、発光層の温度が50℃以上で発光することを特徴とする。

5 発光層のバインダが劣化する原因は、光又は熱あるいはこれらの相互作用と考えられる。上記構成の発光装置では可視光のハイパワー駆動や、紫外光、高温駆動等でもバインダが劣化し難いので、これら励起密度の高い駆動で特に有効である。

さらにまた、本発明の他の発光装置は、発光層が半導体発光素子に密着形成されてなり、半導体発光素子の駆動時の投入電力が、 0.1 W/cm^2 以上であることを特徴とする。特に 1 W/cm^2 以上の高い投入電力下で有効である。

さらにまた、本発明の他の発光装置は、半導体発光素子の発光波長が410nm以下であり、半導体発光素子を 1 W/cm^2 以上の投入電力で駆動させた際の1000時間後の発光層の輝度維持率が80%以上であることを特徴とする。

15 さらにまた、本発明の他の発光装置は、発光装置の発光層のフィラーに含有される蛍光体が、青色発光蛍光体、青緑色発光蛍光体、緑色発光蛍光体、黄緑色発光蛍光体、黄色発光蛍光体、黄赤色発光蛍光体、橙色発光蛍光体、赤色発光蛍光体の少なくとも一種を含む白色系、又は中間色系の発光を有することを特徴とする。

20 さらにまた、本発明の他の発光装置は、発光層のフィラーに含有される蛍光体が、510nm～600nmにピーク波長を有する緑色から黄赤色発光を有し、少なくともCeが付括された希土類アルミン酸蛍光体であることを特徴とする。

さらにまた、本発明の他の発光装置は、発光装置の発光層のフィラーに含有される蛍光体が、580nm～650nmにピーク波長を有する黄赤色から赤色発光を有し、少なくともEuが付括されたアルカリ土類窒化珪素蛍光体であることを特徴とする。

さらにまた、本発明の他の発光装置は、発光層のフィラーに含有される蛍光体が、500nm～600nmにピーク波長を有する青緑色から黄赤色発光を有し、少なくともEuが付括されたアルカリ土類酸化窒化珪素蛍光体であることを特徴とする。

30 さらにまた、本発明の他の発光装置は、発光素子の発光波長が410nm以下で発光する半導体発光素子であり、発光層のフィラーに含有される蛍光体が青色発光を有し、少なくともEuで付括されたアルカリ土類ハロゲンアパタイト蛍光体、少なくともEuで付括されたアルカリ土類ハロゲン硼酸蛍光体、少なくともEuで付括されたアルカリ土類アルミン酸蛍光体よりなる群から選ばれる一つを含み、さらに緑色から黄赤色発光を有する少なくともCeで付括された希土類アルミン酸蛍光体と混合されて白色系の発光を示すことを特徴とする。

さらにまた、本発明の他の発光装置は、発光素子の発光波長が410nm以下で発光する半導体発光素子であり、発光層のフィラーに含有される蛍光体が青色発光を有し、少なくともEuで付括されたアルカリ土類ハロゲンアパタイト蛍光体、少なくともEuで付括されたアルカリ土類ハロゲン硼酸蛍光体、少なくともEuで付括されたアルカリ土類アルミン酸蛍光体よりなる群から選ばれる一つを含み、さらに緑色から黄赤色発光を有する少なくともCeで付括された希土類アルミン酸蛍光体と、黄赤から赤色発光を有する少なくともEuで付括されたアルカリ土類窒化珪素蛍光体が混合されて白色系の発光を示すことを特徴とする。

40 さらにまた、本発明の他の発光装置は、発光素子の発光波長が440nm～480nmの青色領域で発光する半導体発光素子であり、発光層のフィラーに含有される蛍光体が、少なくともCeで付括された希土類アルミン酸蛍光体と混合されて白色系の発光を示すことを特徴とする。

50 さらにまた、本発明の他の発光装置は、発光素子の発光波長が440nm～4

80 nmの青色領域で発光する半導体発光素子であり、発光層のフィラーに含有される蛍光体が、緑色から黄赤色発光を有する少なくともCeで付括された希土類アルミン酸蛍光体と、黄赤から赤色発光を有する少なくともEuで付括されたアルカリ土類窒化珪素蛍光体が混合されて白色系の発光を示すことを特徴とする。

また、本発明の発光膜の製造方法は、少なくとも発光材料を含むフィラー部材とバインダ部材で構成される発光膜の製造方法であって、バインダ部材として金属元素を含有するメタロキサンゾルと、フィラー部材とを混合しスラリーを調製するステップと、スラリーを膜状に形成するステップと、形成された膜のスラリーを熱硬化させることにより、金属元素の酸化水酸化物を含有する粒子を集合させて、該集合粒子の構造体からなるバインダ部材でフィラー部材を担持するステップとを備えることを特徴とする。

さらに、本発明の他の発光膜の製造方法は、メタロキサンゾルが、少なくともアルミノキサンゾル又はイットリノキサンゾルであることを特徴とする。

また、本発明の他の発光装置の製造方法は、発光素子と、上記の製造方法により発光素子の少なくとも一部を被覆した発光膜とを有する発光装置の製造方法であって、膜状に形成するステップにおいて、スラリーで、発光素子、および/又は発光素子に離間した領域を、熱処理下で被覆して、膜状に形成することを特徴とする。

本発明によれば、光取り出し効率の高い発光膜、発光装置、発光膜の製造方法および発光装置の製造方法が実現される。それは発光膜に酸化水酸化物を使用することで、多結晶状態に至らないゲル状態においても発光膜の透過率を低く抑え、高い光取り出し効率を実現しているからである。さらに本発明によれば、一定価数を有する金属元素の酸化水酸化物を使用するため、使用による着色劣化の少ない、耐久性の高い信頼性に優れた発光膜、発光装置、発光膜の製造方法および発光装置の製造方法が実現される。それは、本発明が蛍光体のバインダとして多くの価数をとるシリカのような金属元素を使用しないため、酸素欠損が生じず、これが原因で生じるバインダ層の着色劣化が回避されるからである。これによってバインダ層の着色が原因で生じる光出力の低下が回避され、長期にわたって安定した性能が実現され、パワー系発光素子を使用しても信頼性が良く、長寿命化が実現される。また耐熱性にも優れており、蛍光体の耐久性も向上されてきわめて信頼性の高い発光膜、発光装置、発光膜の製造方法および発光装置の製造方法が実現される。

また本発明は、発光素子と、前記発光素子が載置された基体とを有する発光装置において、前記発光素子は、無機バインダにより被覆されており、前記無機バインダは、樹脂により被覆されており、前記無機バインダは前記樹脂により含浸されており、前記無機バインダは、前記発光素子及び前記基体の少なくとも一部を被覆する無機バインダ層が形成されていることを特徴とする発光装置に関する。

無機バインダは、無機バインダ層が持つ空隙を、樹脂により埋められていることが好ましい。

また無機バインダは、無機バインダ層が持つ空隙を約95%以上、樹脂により埋められていることが好ましい。

樹脂による無機バインダへの被覆は、ポッティング手段若しくはスプレー噴霧手段を用いて、無機バインダに樹脂を含浸させていることが好ましい。

さらに無機バインダは、蛍光体が含有されていることが好ましい。

樹脂は、無機バインダの少なくとも一部を被覆する、樹脂層が形成されていることが好ましい。

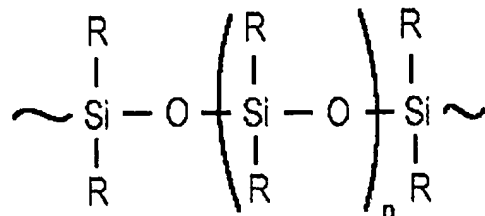
樹脂層の表面は、平滑であることが好ましい。

樹脂は、オイル、ゲル及びラバーの少なくともいずれかを含むことが好ましい。

樹脂は、成型前及び成型後のいずれかがジアルキルシロキサン骨格を有するシリコーン樹脂であることが好ましい。以下の化学式1は、ジアルキルシロキサン骨格

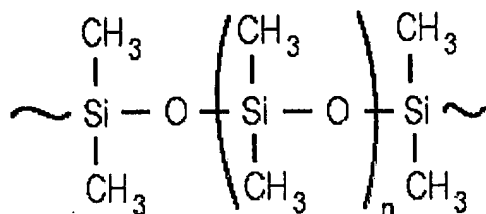
を示す。式中Rは、アルキル基を示す。

[化学式1]



- 5 樹脂は、成型前がジメチルシロキサンを主鎖に有することが好ましい。ジメチルシロキサンは、ジアルキルシロキサン骨格のうちの1つ形態である。以下の化学式2は、ジメチルシロキサンを示す。

[化学式2]



- 10 樹脂は、赤外分光スペクトルの結合吸収強度において、樹脂組成中のSi-O-Si結合に対するC-Si-O結合の強度比が1.2/1以上であることが好ましい。

- 15 本発明は、基体に、発光素子を載置する第一の工程と、該発光素子を、無機バインダにより被覆する第二の工程と、該無機バインダを、樹脂により被覆する第三の工程と、を有する発光装置の製造方法であって、第三の工程は、樹脂をポッティング手段若しくはスプレー噴霧手段を用いて、無機バインダを被覆している発光装置の製造方法に関する。

第三の工程は、真空中で含浸させていることが好ましい。

以上説明したように構成されているので、本発明は以下に記載されるような効果を奏する。

- 20 本発明は、発光素子と、該発光素子が載置された基体と、を有する発光装置において、該発光素子は、無機バインダにより被覆されており、該無機バインダは、樹脂により被覆されており、該樹脂による該無機バインダへの被覆は、ポッティング手段若しくはスプレー噴霧手段を用いて、該無機バインダに該樹脂を含浸させている発光装置に関する。これにより、高出力の発光素子や紫外線を放出する発光素子を用いた場合でも、樹脂の劣化の促進を抑制し、紫外線等に長時間耐えうる被膜を提供することができる。また、発光素子を被覆する無機バインダの劣化が起こらず、光取り出し効率の向上を図ることができる。さらに、無機バインダ全体が樹脂により含浸されているため、無機バインダの割れや欠けをなくし、衝撃に強い被膜を形成することができる。

- 30 これは、以下の作用による。

無機バインダを硬化すると、空隙が生じている部分がある。従来は、この空隙により、光取り出しが抑制されていたが、本発明では、この空隙を樹脂により埋める

ことで、光取り出し効率の改善を図ったものである。

この空隙を樹脂により埋める手段として、ポッティング手段若しくはスプレー噴霧手段を用いている。ポッティング手段、スプレー噴霧手段以外の手段、例えば、一度に無機バインダ全体に樹脂を注入する手段では、外部に放出される気体が無機バインダ層中に残存したり、樹脂中に侵入して気体を保有したりする。この無機バインダ層中に存在している気体が層中に閉じこめられ、層中に保有された気体は、発光装置の駆動時における発光素子の発熱により、膨張する。これにより、光取り出し効率の低下を生じることがある。これに対し、ポッティング手段、スプレー噴霧手段では、樹脂が無機バインダの空隙に含まれる気体を外部に押し出しながら浸透するため、無機バインダの空隙にほとんど気体が残存せず、無機バインダが持つ空隙を樹脂がほぼ完全に埋めることができる。そのため、発光装置を駆動させたときでも、空隙と無機バインダ層界面での反射が抑えられ、光取り出し効率の低下を生ぜず、被膜自体も安定している。

無機バインダが持つ空隙に、フレキシブルな有機系樹脂を侵入させることで、熱による気体の体積膨張による、クラックの発生を抑制することができる。

無機バインダは、発光素子及び基体の少なくとも一部を被覆する、無機バインダ層が形成されていることが好ましい。層構造とすることにより、無機バインダが持つ空隙を樹脂で含浸することが容易となるからである。また、光取り出しの観点から、ほぼ均一に発光素子からの光を外部に放出することができるからである。

無機バインダは、無機バインダ層が持つ空隙を、樹脂により、埋められていることが好ましい。これにより、無機バインダ層の空隙が無くなり、光取り出し効率の向上を図ることができる。よって、樹脂は、無機バインダ層の空隙を埋めるだけの量を使用する。

無機バインダは、無機バインダ層が持つ空隙を約95%以上、樹脂により、埋められていることが好ましい。無機バインダ層が持つ空隙の一部しか、樹脂が埋めていないと、空隙部分が光の取り出しを抑制するからである。無機バインダ層が、発光素子から離れている場合は、発光素子から直に熱伝達が行われなため、熱による劣化を特に考慮することがないため、該空隙を樹脂が埋めていなくてもよい。但し、発光素子からの光を考慮する必要があるため、該空隙をほぼ完全に樹脂で埋めていることが好ましい。

無機バインダは、蛍光体が含有されていることが好ましい。これにより、発光素子からの光の一部を、該蛍光体が吸収し、波長変換を行い、発光素子の光と異なる光を外部に放出し、発光素子からの光の一部と、蛍光体からの光の一部とが混合することにより、所望の色調の発光装置を提供することができる。また、蛍光体を含有する無機バインダ層にすることにより、色調調節が容易となり、均一な光を放出する歩留まりの高い発光装置を提供することができる。

樹脂は、無機バインダの少なくとも一部を被覆する、樹脂層が形成されていることが好ましい。層構造とすることにより、膜厚の均一な被膜を形成し、光取り出し効率の向上を図ることができる。

樹脂層の表面は、平滑であることが好ましい。無機バインダを硬化すると、その表面は、凹凸が存在している。そのため、発光素子から放出された光が無機バインダを透過して外部に放出されるとき、この凹凸部分により、光の指向性のバラツキが生じる。これに対して、樹脂を無機バインダに含浸させると、被膜表面が平滑になり、光の指向性のバラツキを低減することができる。

樹脂は、オイル、ゲル及びラバーの少なくともいずれかを含むことが好ましい。樹脂を無機バインダに含浸するためである。特に、オイル状態の樹脂を用いて、無機バインダに含浸させ、加熱等によりゲル化することにより、光取り出し効率の高い発光装置を提供することができる。また、ゲル状若しくはラバー状の形態において樹脂硬度を容易に制御することができる。さらに、発光素子に設けられている電極と、外部電極とを電氣的に接続するワイヤーは、樹脂を硬化しても、ワイヤーが

切断されることはない。従来、エポキシ樹脂を硬化していた時は、ワイヤーとエポキシ樹脂との熱膨張係数の差により、ワイヤーが切断されていたが、本発明では、樹脂がオイル状、若しくはゲル状、ラバー状であるため、ワイヤーが切断されることはない。また、無機バインダのみでは衝撃に対して弱いものであったが、ラバー状等の樹脂で埋めることで、被膜に柔軟性が出てきて、衝撃に強い被膜を形成することができる。

樹脂は、成型前及び成型後のいずれかがジアルキルシロキサン骨格を有するシリコン樹脂であることが好ましい。この樹脂を用いることにより、より樹脂の劣化を抑制し、紫外線等に長時間耐えうる被膜を用いた発光装置を提供することができる。

樹脂は、成型前がジメチルシロキサンを主鎖に有することが好ましい。これにより樹脂の劣化を抑制し、紫外線等に長時間耐えうる被膜を用いた発光装置を提供することができる。

樹脂は、赤外分光スペクトルの結合吸収強度において、樹脂組成中のSi-O-Si結合に対するC-Si-O結合の強度比が1.2/1以上であることが好ましい。該範囲以上にすることにより、樹脂がオイル状、ゲル状、ラバー状を保持するため、応力が緩和され、割れや欠けが生じ難い被膜を形成することができる。

本発明は、基体に、発光素子を載置する第一の工程と、該発光素子を、無機バインダにより被覆する第二の工程と、該無機バインダを、樹脂により被覆する第三の工程と、を有する発光装置の製造方法であって、第三の工程は、樹脂をポッティング手段若しくはスプレー噴霧手段を用いて、無機バインダを被覆している発光装置の製造方法に関する。樹脂をポッティング手段若しくはスプレー噴霧手段を用いることにより、無機バインダが持つ空隙を埋めることができる。また、その空隙に存在していた気体が樹脂中に侵入してくるの防止することができる。さらに、バインダに被覆する樹脂を、ムラなく均一に塗布することができる。特に、ゾルーゲル反応過程において価数変化せず、酸化状態の安定したAlやY元素等の酸化水酸化物のゲルを使用することで、光取り出し効率の向上を図ることができる。

第三の工程は、真空中で含浸させることもできる。これにより無機バインダ層中の空隙に樹脂を含浸しやすくすることができる。この原因は明らかではないが、毛細管現象によるものと考えられる。ここで、「ゲル」とは、ゾルが流動性を失った固体と液体とからなるコロイド系をいう。

図面の簡単な説明

図1は、ゾルーゲル反応の進行と発光膜の透過率の変化を示すグラフである。

図2は、本発明の実施の形態1に係る発光装置を示す概略図である。

図3は、本発明の実施の形態2に係る発光装置を模式的に示す平面図である。

図4は、図3の発光装置の断面図である。

図5は、本発明の他の実施の形態に係る発光装置の模式的断面図である。

図6は、本発明の実施の形態に係る発光装置を形成させる工程を示す模式図である。

図7は、本発明の実施の形態に係る発光装置を形成させる装置を示す模式図である。

図8は、本発明の実施の形態3に係る発光装置を模式的に示す平面図である。

図9は、図8の発光装置のA-A'線における断面図である。

図10は、本発明の実施の形態4に係る発光装置を模式的に示す断面図である。

図11は、本発明の実施の形態5に係る発光装置の製造過程を模式的に示す断面図である。

図12は、本発明の実施の形態5に係る発光装置の製造過程を模式的に示す断面図である。

図 1 3 は、本発明の実施の形態 5 に係る発光装置の製造過程を模式的に示す断面図である。

図 1 4 は、本発明の実施の形態 5 に係る発光装置の製造過程を模式的に示す断面図である。

5 図 1 5 は、本発明の実施の形態 5 に係る発光装置の製造過程を模式的に示す断面図である。

図 1 6 は、本発明の実施の形態 5 に係る発光装置の製造過程を模式的に示す断面図である。

10 図 1 7 は、本発明の実施の形態 5 に係る発光装置の製造過程を模式的に示す断面図である。

図 1 8 は、本発明の実施の形態 5 に係る発光装置の製造過程を模式的に示す断面図である。

図 1 9 は、本発明の実施の形態 5 に係る発光装置を模式的に示す断面図である。

15 図 2 0 は、本発明の実施の形態 5 に係る他の発光装置を模式的に示す平面図である。

図 2 1 は、図 2 0 の発光装置の B-B' 線における断面図である。

図 2 2 は、図 2 1 の発光装置の要部拡大断面図である。

20 図 2 3 は、本発明の実施例 1 5 ~ 2 3 に係る蛍光体の色度を示す色度図である。

図 2 4 は、本発明の実施例 2 3 に係る三波長白色蛍光体を波長 3 6 5 nm の L E D で励起スペクトルを示すグラフである。

図 2 5 は、本発明の実施例 1 9 に係る三波長白色蛍光体を波長 4 0 0 nm の L E D で励起したスペクトルを示すグラフである。

25 図 2 6 は、本発明の実施例に係る蛍光体の信頼性試験の結果を示すグラフである。

図 2 7 は、本発明の実施例に係る蛍光体の信頼性試験の結果を示すグラフである。

30 図 2 8 は、本発明の実施例に係る蛍光体の信頼性試験の結果を示すグラフである。

図 2 9 は、本発明の実施例に係る蛍光体の信頼性試験の結果を示すグラフである。

図 3 0 は、本発明の実施例に係る蛍光体の信頼性試験の結果を示すグラフである。

35 図 3 1 は、本発明の実施の形態 6 に係る発光装置を示す概略平面図である。

図 3 2 (a) は、本発明の実施の形態に係る発光装置を示す概略断面図であり、

図 3 2 (b) は、基体の凹部を拡大した概略断面図である。

図 3 3 は、本発明の実施の形態に係る発光装置の、製造工程の一部を示す概略図である。

40 図 3 4 は、本発明の実施の形態に係る発光装置の、他の製造工程の一部を示す概略図である。

図 3 5 は、本発明の実施の形態に係る発光装置の、さらに別の製造工程の一部を示す概略図である。

45 図 3 6 (a) は、本発明の実施の形態 7 に係る発光装置の基体の凹部を拡大した概略断面図であり、図 3 6 (b) は発光装置を示す斜視図である。

図 3 7 (a) は、本発明の実施の形態 8 に係る発光装置の基体の凹部を拡大した概略断面図であり、図 3 7 (b) は発光装置を示す斜視図である。

図 3 8 は、本発明の実施の形態 9 に係る発光装置の一部を示す概略断面図である。

50 図 3 9 は、実施例の発光装置の耐久性試験の結果を示すグラフである。

図40は、実施例の発光装置の光取り出し効率の結果を示すグラフである。

図41は、実施例の被膜の赤外分光スペクトルを示す図である。

図42は、比較例の発光装置を示す概略断面図である。

図43は、比較例の被膜の赤外分光スペクトルを示す図である。

5 図44は、本発明の実施の形態10に係る発光装置を示す概略構成図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。ただし、以下に示す実施の形態は、本発明の技術思想を具体化するための発光膜、発光装置、発光膜の製造方法および発光装置の製造方法を例示するものであって、本発明の発光膜、発光装置、発光膜の製造方法および発光装置の製造方法を以下のものに特定するものではない。また、特許請求の範囲に示される部材を、実施の形態の部材に特定するものではない。なお各図面が示す部材の大きさや位置関係等は、説明を明確にするため誇張していることがある。さらに、本発明を構成する各要素は、複数の要素を同一の部材で構成して一の部材で複数の要素を兼用する態様としてもよい。

本発明の実施の形態においては、酸化水酸化物のゲルをバインダとして利用している。図1はゾルーゲル反応の進行によって、ゾル状態から結晶水を含むゲルあるいは酸化水酸化物や酸化物を経て非晶質あるいは多結晶の酸化物に至るまでの発光膜の透過率の変化および光の取り出し効率の変化を示すグラフである。バインダとしてゲルを使用する場合、図1に示すように、一般にはゾルーゲル反応を進行させて多結晶構造に近づける程、図中Aのように発光膜の透過率が向上すると考えられている。しかしながら、ゾルーゲル反応で多結晶を得るにはかなりのエネルギーが必要となる。ゲル状態の構造に含まれる水酸基や有機基を分離するには相当高温にする必要があり、容易ではない。

本発明者らは鋭意研究した結果、特定の金属元素においては結晶性を高めずとも、ゲル状態でも高い光取り出し効率が見出され、本発明を成すに至った。特にゾルーゲル反応過程において価数変化せず、酸化状態の安定したAlやY元素等の酸化水酸化物のゲルを使用すると、図1においてBで示すように、ゲル状態における光取り出し効率が、ゾルーゲル反応を進行させた多結晶状態における光取り出し効率よりも高くなる傾向にあることを見出した。これは、例えばイットリアのような非晶質において、一つの理由として光の散乱によるものと考えられる。つまり、高温加熱による結晶化段階で化学構造的に多分子性を形成するaからbの結晶化過程で、ミクロ的に見れば一部結晶化された部分とゲル状態の部分とが相分離を起こして、多相構造を形成していると考えられる。よってミクロ的に見れば相間は不均一であり、相の界面で光の散乱が生じており、全体として透過率が低下する。もう一つの理由として、結晶構造によるものと考えられる。つまり、aからbの状態において球晶などの形成に基づく結晶領域と非晶領域の共存により各領域での密度や屈折率が異なる。ミクロ的には均一でも光学的には多分子構造を形成しているため、全体として透過率が低下する。よって多結晶を得なくともゲル状態で発光膜を形成することによって、ゾルーゲル反応を継続することなく短時間、低エネルギーで容易に光取り出し効率の高い発光膜を得ることができる。

さらにゲル状態においては、酸化水酸化物中の水酸基又は結晶水が含有された状態であるが、この含有量によっても光取り出し効率が増加すると推測される。本発明者らが実験を繰り返した結果、水酸基又は結晶水の含有量が酸化水酸化物の10重量%以下であるとき、より高い光取り出し効率が認められることを見出した。このように結晶水を含有させたゲル状態とすることによって緻密な膜が得られ、完全に硬化を進行させて結晶化するよりも光の取り出しが良くなる。これはゲル状態で酸化水酸化物が一部酸化物を含む架橋構造を有し、蛍光体と素子の

結着性を高めているためと考えられる。

また、酸化水酸化物のゲルでバインダ部材を構成することで、形成される発光膜や発光層の品質を高めることができる。酸化水酸化物を含有するバインダ部材は、粒子状物質がゾルゲル法により集合されて、架橋構造、網目体構造、又は

ポリマー構造を形成した多孔質体となる。酸化水酸化物の粒子集合の骨格構造が隙間を有した網目体構造であると、多孔性の構造体となるので、発光膜の柔軟性が向上される。また発光層の成膜時においては、蛍光体粒子等のフィラー部材を担持し、被膜の対象が複雑な形状であってもこれに応じて成膜でき、固着性に富む発光膜を得ることができる。さらに、酸化水酸化物であることにより、熱や光に対して安定で変質しない膜を得ることができる。

形成された発光膜は、発光素子からの光に晒されるため発光装置の使用によって劣化する。この劣化の原因は、発光素子からの光出力と、発熱のいずれか又は両者に起因する反応が生じるためと考えられる。従って、光エネルギーの高い紫外線を、発熱および熱抵抗値の大きい大型の素子に利用する場合は劣化し易くなる。後述のように、本発明の実施例を作成して耐久試験を行った結果、極めて高い耐性を備えることを確認した。その理由は明確でないが、一定の価数を有する酸化水酸化物が熱又は光エネルギーにより還元酸化反応を受け難い構造をとるためと考えられる。よって酸化水酸化物には価数変化しない金属元素を利用することが望ましい。例えば、複数のイオン状態を取り得るSi等をゲルもしくは硬化膜として用いる場合、光密度や素子の発熱による熱伝導で容易に価数変化を生じ、これが原因で着色劣化が生じると推測される。これに対し本発明の実施の形態で得られる3価の酸化水酸化物をバインダとする発光層は、酸化還元反応等の変化を受け難い。このため、例えば光照射密度が 0.1 W/cm^2 以上 1000 W/cm^2 以下の高出力の半導体発光素子と接して、あるいはこれに近接して配置された場合においても、十分な耐性を有する発光装置とすることができる。

(バインダ)

高温下、あるいは紫外線励起下で使用される蛍光体を担持するバインダには、シリカ(SiO_2)が使用されていた。シリカバインダでは使用を継続すると、発光素子10の発光を変換する蛍光体11aと透光性材料11bとを混合した蛍光部材11が徐々に黒化する。本発明者らはこのような着色劣化の原因を研究した結果、シリカバインダ層で酸素欠損が生じ SiO_x ($x < 2$) が生成されることが原因として考えられることを突き止めた。

シリカバインダは、 250°C 以下の熱硬化温度では、 SiO_2 骨格中に水酸基、有機基が一部残存しているシリカゲルの状態である。このようなシリカゲルの状態中にLEDから高密度の光が入射すると、光又は熱エネルギーによって酸素欠損が起こり、 SiO_2 から SiO_x ($x < 2$; x は1.4~1.9程度である。)が生成される。この SiO_x が着色されるために、黒化が発生すると考えられる。このようにシリカゲルは、主体となる金属元素のSiが様々な価数を取り得るため、Siが容易に価数変化して酸化還元され易いことが原因で着色劣化が生じると考えられる。そこで本実施の形態においては、価数変化を生じない金属元素の酸化水酸化物または酸化物を含むバインダを使用する。以下、アルミナ、イットリアを利用する例について説明する。

(アルミナ)

無定型アルミナ又は微粒子酸化水酸化アルミニウムを水に均一に分散させてなるアルミナゾルをバインダに使用する場合、アルミナゾルが加熱されて硬化し安定なペーマイト構造の酸化水酸化アルミニウムを形成するまでに、擬ペーマイト構造を経る。酸化水酸化アルミニウムのペーマイト結晶構造は AlOOH や $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、酸化水酸化アルミニウムの擬ペーマイト構造は $(\text{AlOOH}) \cdot x \text{H}_2\text{O}$ や $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 等の化学式でそれぞれ表すことができる。具体的に

は、中間体として $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ 、 $Al_2O_3 \cdot xCH_3COOH \cdot yH_2O$ 、 $Al_2O_3 \cdot xHCl \cdot yH_2O$ 、 $Al_2O_3 \cdot xHNO_3 \cdot yH_2O$ 等の形態を取り、安定なペーマイト構造を形成する。ペーマイト構造をさらに結晶性を高めると、 γ -アルミナ (Al_2O_3) や α -アルミナ (Al_2O_3) となる。このような性質を備えるアルミナゾルをバインダとして用いて発光膜を形成する。

発光膜の具体的な主材料としては、無定形金属酸化物、超微粒子金属酸化水酸化物、超微粒子酸化物等を少量の無機酸、有機酸およびアルカリを安定剤として、水又は有機溶剤に均一に分散させたゾル溶液が用いられる。無定形金属酸化物、超微粒子金属酸化水酸化物、超微粒子酸化物等を合成する出発原料として、金属アルコラート、金属ジケトナート、金属ハロゲン化合物、又は金属カルボン酸塩、金属アルキル化合物の加水分解物や、これらを混合して加水分解したものが利用できる。また金属水酸化物、金属塩化物、金属硝酸塩、金属酸化物微粒子を、水や有機溶媒、又は水と水溶性有機溶媒の混合溶媒中に均一に分散させたコロイド (ゾル) 溶液も用いることができる。これらはアルミノキサンと総称される。アルミノキサンは、 $[AlO]_x$ の繰り返しを持つ骨格である。

金属アルコラートとしては、アルミニウムメトキシド、アルミニウムエトキシド、アルミニウム-n-プロポキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウム-n-ブトキシド、アルミニウム-sec-ブトキシド、アルミニウム-isopropoxyド、アルミニウム-tert-ブトキシド、イットリウムメトキシド、イットリウムエトキシド、イットリウム-n-プロポキシド、イットリウムイソプロポキシド、イットリウム-n-ブトキシド、イットリウム-sec-ブトキシド、イットリウム-isopropoxyド、イットリウム-tert-ブトキシド等が利用できる。

金属ジケトナートとしては、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムモノアセチルアセトネート、ビスエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスアセチルアセトネート、イットリウムトリスアセチルアセトネート、イットリウムトリスエチルアセトアセテート等が利用できる。

金属カルボン酸塩としては、酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、2-エチルヘキサン酸アルミニウム、酢酸イットリウム、プロピオン酸イットリウム、2-エチルヘキサン酸イットリウム等が利用できる。

また金属ハロゲン化物としては、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、塩化イットリウム、臭化イットリウム、ヨウ化イットリウム等が利用できる。

有機溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、isopropylアルコール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトン、エチレングリコール、メチルエチルケトン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, Nジメチルアセトアミド等が利用できる。

発光層を形成するバインダとして使用するには、これらに加えてフィラーとしての蛍光体や拡散粒子を混入しても良い。さらに、これらの複合材として、塗布基板や蛍光素子との線膨張係数を合わせても良い。フィラーは、蛍光体を混入させて発光させることはもちろんのこと、硬化時の水分蒸発等の微細な経路を作り、バインダの硬化乾燥を速める効果がある。また、蛍光体の発光を拡散させたり、発光層の接着強度や物理的強度を増加させる働きもある。なお発光層や発光膜は、蛍光体を含まない拡散層として使用することもできる。またバインダとして使用する複合材には、3価の金属元素以外に複数の価数を有する元素を少量含有させても良い。さらに本実施の形態においては、バインダ部材は主要な化合物として酸化水酸化物を包含しておればよく、金属酸化物や金属水酸化物、および

これらの結合を一部に含んでいても作用する。

(フィラー)

フィラーは充填剤であり、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム
(アルミナ)、酸化イットリウム(イットリア)、酸化ケイ素、炭酸カルシウムや
5 その他酸化水酸化物等が利用できる。例えば少なくともAl、Ga、Ti、Ge、
P、B、Zr、Yあるいはアルカリ土類金属の群から選択される1種以上の元素
を含む無色の酸化水酸化物、あるいは少なくともSi、Al、Ga、Ti、G
e、P、B、Zr、Yあるいはアルカリ土類金属の群から選択される1種以上の
10 元素を含む酸化物より熱伝導率が高いフィラーを有してもよい。このようなフィ
ラーを加えることにより発光装置の放熱効果が向上する。このようなフィラーと
して、上記無機バインダにて接着層を形成しLEDチップをダイボンドする場合
のアルミナ、Ag等の金属粉が挙げられる。

バインダのゾルには、蛍光体と低級アルコールに加えて分散剤を混合しておく
ことで、硬化時に低級アルコールとの共沸脱水により低温で緻密な被膜を形成す
15 ることができる。また、光安定化材料、着色剤や紫外線吸収剤等を含有させてもよ
い。

さらに発光膜の形成時には、ホウ酸や酸化ホウ素を添加してもよい。ホウ酸や
酸化ホウ素を添加することにより発光膜の弾性が低下するので、膜の品質が向上
する。例えば発光膜の割れの発生を抑制して緻密な膜を形成することができる。
20 ホウ酸や酸化ホウ素は、好ましくはバインダ部材に対して、0.5重量%~50
重量%含ませる。さらに発光膜には、ホウ酸や酸化ホウ素以外の増粘剤を添加す
ることもできる。このように、バインダ部材としてアルミニウム等の酸化水酸化
物の他に、スラリーの粘度制御に用いられる添加剤を含有させることもできる。
これによって、成膜時には粘度制御、チキソ性を高めて、複雑な形状の膜
25 成形を可能とする。また膜成形後においては、酸化水酸化物のバインダであるこ
とにより、添加剤への許容性を高め、またバインダ構造体の構造制御としても機
能させることができる。

発光層はスラリー溶液で形成する。スラリー溶液は無定型金属酸化水酸化物、
微粒子金属酸化水酸化物、金属水酸化物を主成分とし、さらに無定型金属酸化
30 物、微粒子金属酸化物を水に均一に分散させたゾル溶液に、蛍光体とフィラーと
を混合して調製する。ゾル溶液中の有効固形成分と蛍光体の重量比、又はゾル溶
液中の有効固形成分と、蛍光体とフィラー混合物の重量比は、0.05~30と
することが好ましい。例えば、有効固形成分濃度15%のゾル溶液20gに対し
て蛍光体90gの比率から、有効固形成分濃度15%のゾル溶液600gに対し
35 て蛍光体4.5gの間で調整する。

(イットリア)

無定型イットリア又は微粒子イットリアを水に均一に分散させてなるイットリ
アゾルをバインダに使用する場合、イットリアゾルを加熱して硬化しても、結晶
構造の主体は無定型である。酸化水酸化イットリウムは $YOOH \cdot xH_2O$ 、酸化
40 イットリウムは $Y_2O_3 \cdot xH_2O$ 等の化学式でそれぞれ表すことができる。具体的
には中間体として $YOOH \cdot xCH_3COOH \cdot yH_2O$ 又は $Y_2O_3 \cdot xCH_3CO$
 $OH \cdot yH_2O$ の形態を経て、酸化水酸化イットリウムもしくは酸化イットリウム
を部分的に含む形となる。イットリアはこのようなゲル状態でも安定な膜を形成
する。これは、それぞれの成分が架橋構造を有し、安定化しているためと考えら
45 れる。

イットリアはアルミナと比べて結晶構造を形成し難い性質がある。このように
結晶性を持たない無定型のアモルファス構造であっても安定な化合物であり、Y
は3価のまま価数変化しない。すなわち、酸化還元反応を起こし難く、着色劣化
がないという特長がある。

50 その他については、上記アルミナと同様にして発光層を形成する。以上のように

に蛍光体のバインダとして使用するゾルは、市販の無機系接着剤やセラミックバインダ等を利用することもできる。なお、バインダとして利用可能な材質には、アルミナやイットリアのようなAlやY元素を含む酸化水酸化物に限られず、他のIII A族元素やIII B族元素の酸化水酸化物、酸化物、水酸化物等が利用できる。選択する金属元素は価数変化しないものが望ましい。特に3価で安定な金属元素が好ましい。また、無色、透明であることが望ましい。例えばAlやYに加えてGd、Lu、Sc、Ga、In等の金属元素を含む金属化合物が利用できる。好ましくはSc、Luが利用できる。あるいは、これらの元素を複数組み合わせた複合酸化物、複合酸化水酸化物を利用しても良い。アルミニウムやイットリウムのみならず、他のIII族元素の酸化水酸化物等を有することで、発光膜の屈折率等の光学的な機能や、膜の柔軟性、固着性等の膜質といった様々な特性を所望の値に制御することができる。このように本発明の実施の形態で得られる一定価数、好ましくは3価の酸化水酸化物ゲルを有する無機バインダにより形成された発光層は、安定で光取り出し効率の良い発光層とすることができる。また無機材料で構成することにより、経時変化の少ない安定な発光層や発光膜となる。

実施の形態1

次に図2を用いて、本発明の実施の形態1に係る発光装置を説明する。実施の形態1の発光装置は、発光素子10と、蛍光体11aと、蛍光体11aを含む透光性のバインダ11bからなる発光層11とを備える。

砲弾型のLEDで構成される発光素子10は、マウントリード13a上部に配置されたカップのほぼ中央部にダイボンドして載置される。発光素子10に形成された電極は導電性ワイヤ14によってリードフレーム13のマウントリード13aおよびインナーリード13bに導電接続される。蛍光体11aは、発光素子10において発光された光の少なくとも一部を吸収すると共に、吸収した光とは異なる波長の光を発光するYAG系蛍光体と、窒化物系蛍光体とを含有する。さらに窒化物系蛍光体はマイクロカプセル等の被覆材料で被覆することができる。この蛍光体11aをバインダ11bに含む蛍光部材11が、発光素子10が載置されたカップに配置される。このように発光素子10および蛍光部材11を配置したリードフレーム13が、LEDチップや蛍光体を外部応力、水分および塵芥等から保護し、また光の取り出し効率を改善する目的でモールド部材15によってモールドされ、発光装置が構成される。このように、酸化水酸化物で構成されるバインダを含む発光層を形成した後、樹脂によるモールドでレンズ等を形成しても良い。

(発光素子)

本明細書において発光素子とは、半導体発光素子の他、真空放電による発光、熱発光からの発光を得るための素子も含む。例えば真空放電による紫外線等も発光素子として使用できる。本発明の実施の形態においては、発光素子として波長が550nm以下、好ましくは460nm以下、更に好ましくは410nm以下の発光素子を利用する。例えば紫外光として250nm～365nmの波長の光を発する紫外光LEDや、波長253.7nmの高圧水銀灯を利用できる。特に、後述するように本発明の実施例では耐久性が高いため、出力の高いパワー系発光素子を利用できるという利点がある。

発光素子10として、III属窒化物系半導体発光素子を使用する例を説明する。発光素子10は、例えばサファイア基板上にGaNバッファ層を介して、Siがアンドープ又はSi濃度が低い第1のn型GaN層、Siがドープされ又はSi濃度が第1のn型GaN層よりも高いn型GaNからなるn型コンタクト層、アンドープ又はSi濃度がn型コンタクト層よりも低い第2のGaN層、多重量子井戸構造の発光層（GaN障壁層／InGaN井戸層の量子井戸構造）、Mgがドープされたp型GaNからなるp型GaNからなるpクラッド層、Mgがドープされたp型GaNからなるp型コンタクト層が順次積層された積層構造を有し、以下のよ

うに電極が形成されている。ただ、この構成と異なる発光素子も使用できることはいうまでもない。

pオーミック電極は、p型コンタクト層上のほぼ全面に形成され、そのpオーミック電極上の一部にpパッド電極が形成される。

5 また、n電極は、エッチングによりp型コンタクト層から第1のGa_{0.5}N層を除去してn型コンタクト層の一部を露出させ、その露出された部分に形成される。

なお、本実施の形態では多重量子井戸構造の発光層を用いたが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えばInGa_{0.5}Nを利用した単一量子井戸構造や多重量子井戸構造としてもよいし、Si、ZnがドープされたGa_{0.5}Nを利用してもよい。

10 また、発光素子10の発光層は、Inの含有量を変化させることにより、420nm～490nmの範囲において主発光ピークを変更することができる。また、発光波長は、上記範囲に限定されるものではなく、360nm～550nmに発光波長を有しているものを使用することができる。特に、本発明の実施の形態に係る発光装置を紫外光LED発光装置に適用した場合、励起光の吸収変換効率を高めることができ、透過紫外光を低減することができる。

(蛍光体)

蛍光体は、発光素子から放出された可視光や紫外光を他の発光波長に変換する。例えば、LEDの半導体発光層から発光された光で励起されて発光する。好ましい蛍光体としては、YAG系、アルカリ土類窒化珪素蛍光体等のナイトライド系、アルカリ土類酸化窒化珪素蛍光体等のオキシナイトライド系の蛍光体を利用できる。本実施の形態においては、蛍光体として紫外光により励起されて所定の色の光を発生する蛍光体を用いている。具体的には以下に挙げるものが利用できる。

- (1) Ca₁₀(PO₄)₆FCI : Sb, Mn
- 25 (2) M₅(PO₄)₃CI : Eu (但し、MはSr、Ca、Ba、Mgから選択される少なくとも一種)
- (3) BaMg₂Al₁₆O₂₇ : Eu
- (4) BaMg₂Al₁₆O₂₇ : Eu, Mn
- (5) 3.5MgO · 0.5MgF₂ · GeO₂ : Mn
- 30 (6) Y₂O₂S : Eu
- (7) Mg₆As₂O₁₁ : Mn
- (8) Sr₄Al₁₄O₂₅ : Eu
- (9) (Zn, Cd)S : Cu
- (10) SrAl₂O₄ : Eu
- 35 (11) Ca₁₀(PO₄)₆CI Br : Mn, Eu
- (12) Zn₂GeO₄ : Mn
- (13) Gd₂O₂S : Eu
- (14) La₂O₂S : Eu
- (15) Ca₂Si₅N₈ : Eu
- 40 (16) Sr₂Si₅N₈ : Eu
- (17) SrSi₂O₂N₂ : Eu
- (18) BaSi₂O₂N₂ : Eu

また、上記に加えて黄色領域の発光を行う(Y, Gd)₃(Al, Ga)₅O₁₂ : Ce等で表される希土類アルミン酸塩であるYAG系蛍光体を利用することも言うまでもない。

45 LEDチップが発光した光と、蛍光体が発光した光が補色関係等にある場合、それぞれの光を混色させることで白色を発光することができる。具体的には、LEDチップからの光と、それによって励起され発光する蛍光体の光がそれぞれ光の3原色(赤色系、緑色系、青色系)に相当する場合やLEDチップが発光した青色の光と、それによって励起され発光する蛍光体の黄色の光が挙げられる。特

に紫外光を用いる場合は、紫外光により励起発光される蛍光体の発光色を単独で利用できるため、信号用の青緑色、黄赤色、赤色等やパステルカラー等の各種中間色の発光装置の実現も可能である。

発光装置の発光色は、蛍光体と蛍光体の結着剤として働く各種樹脂やガラス等の無機バインダ部材、フィラー等との比率、蛍光体の沈降時間、蛍光体の形状等を種々調整すること及びLEDチップの発光波長を選択することにより電球色等任意の白色系の色調を提供させることができる。発光装置の外部には、LEDチップからの光と蛍光体からの光がモールド部材を効率よく透過することが好ましい。

代表的な蛍光体としては、銅で付括された硫化カドミ亜鉛やセリウムで付括されたYAG系蛍光体が挙げられる。特に、高輝度且つ長時間の使用時においては $(\text{Re}_{1-x}\text{Sm}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ($0 \leq x < 1$, $0 \leq y \leq 1$, 但し、Reは、Y、Gd、La、Luからなる群より選択される少なくとも一種の元素である。)等が好ましい。

$(\text{Re}_{1-x}\text{Sm}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光体は、ガーネット構造のため、熱、光及び水分に強く、励起スペクトルのピークが470nm付近等にさせることができる。また、発光ピークも530nm付近にあり720nmまで裾を引くブロードな発光スペクトルを持たせることができる。

本発明の実施の形態に係る発光装置において、蛍光体は、2種類以上の蛍光体を混合させてもよい。即ち、Al、Ga、Y、La、Lu及びGdやSmの含有量が異なる2種類以上の $(\text{Re}_{1-x}\text{Sm}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光体を混合させて、RGBの波長成分を増やすことができる。また、黄～赤色発光を有する窒化物蛍光体等を用いて赤味成分を増し、平均演色評価数Raの高い照明や電球色LED等を実現することもできる。具体的には、発光素子の発光波長に合わせてCIEの色度図上の色度点の異なる蛍光体の量を調整し含有させることでその蛍光体間と発光素子で結ばれる色度図上の任意の点を発光させることができる。

このような蛍光体は、気相や液相中に分散させ均一に放出させることができる。気相や液相中での蛍光体は、自重によって沈降する。特に液相中においては懸濁液を静置させることで、より均一性の高い蛍光体を持つ膜を形成させることができる。所望に応じて複数回繰り返すことにより所望の蛍光体量を形成することができる。

以上のようにして形成される蛍光体は、発光装置の表面上において一層からなる発光層中に二種類以上存在してもよいし、二層からなる発光層中にそれぞれ一種類あるいは二種類以上存在してもよい。このようにすると、異なる蛍光体からの光の混色による白色光が得られる。この場合、各蛍光体から発光される光をより良く混色しかつ色ムラを減少させるために、各蛍光体の平均粒径及び形状は類似していることが好ましい。また、形状による沈降特性を考慮して発光層を形成させることもできる。沈降特性の影響を受け難い発光層の形成方法としては、スプレー法、スクリーン印刷法、ポッティング法等が挙げられる。本実施の形態においては、無機バインダは有効固形成分を1%～80%有し、1cps～5000cpsまで広範囲な粘度調整が可能で、チキソ性の調整も可能であることから、これら発光層の形成方法にも対応できる。フィラーと無機バインダの重量比は、上述の通り0.05～30の範囲とすることが好ましく、またフィラーの配合量、粒径を調整することによって結着力が増す。

本実施の形態において使用される蛍光体は、YAG系蛍光体と、赤色系の光を発光可能な蛍光体、特にアルカリ土類窒化珪素蛍光体等の窒化物蛍光体とを組み合わせたものを使用することもできる。これらのYAG系蛍光体および蛍光体は、混合して発光層中に含有させてもよいし、複数の層から構成される発光層中に別々に含有させてもよい。以下、それぞれの蛍光体について詳細に説明する。

(YAG系蛍光体)

本実施の形態に用いられるYAG系蛍光体とは、YとAlを含み、かつLu、Sc、La、Gd、Tb、Eu及びSmから選択された少なくとも一つの元素と、Ga及びInから選択された一つの元素とを含みセリウムあるいはPr等の希土類元素で付括された蛍光体であり、LEDチップから発光された可視光や紫外線で励起されて発光する蛍光体である。特に本実施の形態において、セリウムあるいはPrで付括され組成の異なる2種類以上のイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光体も利用される。発光層に窒化物系化合物半導体を用いた発光素子から発光した青色系の光と、青色光を吸収させるためポディーカラーが黄色である蛍光体から発光する緑色系及び赤色系の光と、或いは、黄色系の光であってより緑色系及びより赤色系の光を混色表示させると所望の白色系発光色表示を行うことができる。発光装置はこの混色を起こさせるために蛍光体の粉体やバルクをエポキシ樹脂、アクリル樹脂或いはシリコン樹脂等の各種樹脂や本実施の形態に係る無機バインダのような透光性無機物中に含有させることもできる。このように蛍光体が含有されたものは、LEDチップからの光が透過する程度に薄く形成させたドット状のものや層状もの等用途に応じて種々用いることができる。蛍光体と透光性無機物との比率や塗布、充填量を種々調整すること及び発光素子の発光波長を選択することにより白色を含め電球色等任意の色調を提供させることができる。

また、2種類以上の蛍光体をそれぞれ発光素子からの入射光に対して順に配置させることによって効率よく発光可能な発光装置とすることができる。即ち、反射部材を有する発光素子上には、長波長側に吸収波長があり長波長に発光可能な蛍光体が含有された色変換部材、すなわち蛍光体をフィラーとして含む発光層と、それよりも長波長側に吸収波長があり、より長波長に発光可能な色変換部材とを積層等させることで反射光を有効利用することができる。

YAG系蛍光体を使用すると、放射光密度として $(E_e) = 0.1 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上 $1000 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下のLEDチップと接する或いは近接して配置された場合においても高効率に十分な耐光性を有する発光装置とすることができる。

本実施の形態に用いられるセリウムで付括されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光体である緑色系が発光可能なYAG系蛍光体では、ガーネット構造のため、熱、光及び水分に強く、励起吸収スペクトルのピーク波長が $420 \text{ nm} \sim 470 \text{ nm}$ 付近にさせることができる。また、発光ピーク波長 λ_p も 510 nm 付近にあり 700 nm 付近まで裾を引くブロードな発光スペクトルを持つ。一方、セリウムで付括されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光体である赤色系が発光可能なYAG系蛍光体でも、ガーネット構造であり熱、光及び水分に強く、励起吸収スペクトルのピーク波長が $420 \text{ nm} \sim 470 \text{ nm}$ 付近にさせることができる。また、発光ピーク波長 λ_p が 600 nm 付近にあり 750 nm 付近まで裾を引くブロードな発光スペクトルを持つ。

ガーネット構造を持ったYAG系蛍光体の組成の内、Alの一部をGaで置換することで発光スペクトルが短波長側にシフトし、また組成のYの一部をGd及び/又はLaで置換することで、発光スペクトルが長波長側へシフトする。このように組成を変化することで発光色を連続的に調節することが可能である。したがって、長波長側の強度がGdの組成比で連続的に変えられる等窒化物半導体の青色系発光を利用して白色系発光に変換するための理想条件を備えている。Yの置換が2割未満では、緑色成分が大きく赤色成分が少なくなり、8割以上では、赤み成分が増えるものの輝度が急激に低下する。また、励起吸収スペクトルについても同様に、ガーネット構造を持ったYAG系蛍光体の組成の内、Alの一部をGaで置換することで励起吸収スペクトルが短波長側にシフトし、また組成のYの一部をGd及び/又はLaで置換することで、励起吸収スペクトルが長波長側へシフトする。YAG系蛍光体の励起吸収スペクトルのピーク波長は、発光素子の発光スペクトルのピーク波長より短波長側にあることが好ましい。このよう

に構成すると、発光素子に投入する電流を増加させた場合、励起吸収スペクトルのピーク波長は、発光素子の発光スペクトルのピーク波長にほぼ一致するため、蛍光体の励起効率を低下させることなく、色度ズレの発生を抑えた発光装置を形成することができる。

5 このような蛍光体は、Y、Gd、Ce、La、Lu、Al、Sm及びGaの原料として酸化物、又は高温で容易に酸化物になる化合物を使用し、それらを化学量論比で十分に混合して原料を得る。又は、Y、Gd、Ce、La、Lu、Al、Smの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を稀酸で共沈したものを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウム、酸化ガリウムとを混合して混合原料を得る。これにフラックスとしてフッ化アンモニウム等のフッ化物を適量混合して坩堝に詰め、空气中1350℃～1450℃の温度範囲で2時間～5時間焼成して焼成品を得、次に焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通すことで得ることができる。また、別の実施の形態の蛍光体の製造方法では、蛍光体の原料を混合した混合原料とフラックスからなる混合物を、大気中又は還元雰囲気中にて行う第一焼成工程と、還元雰囲気中にて行う第二焼成工程とからなる、二段階で焼成することが好ましい。ここで、還元雰囲気とは、混合原料から所望の蛍光体を形成する反応過程において必要な酸素量は少なくとも含むように設定された弱い還元雰囲気のことをいい、この還元雰囲気中において所望とする蛍光体の構造形成が完了するまで第一焼成工程を行うことにより、蛍光体の黒変を防止し、かつ光の吸収効率の低下を防止できる。また、第二焼成工程における還元雰囲気とは、還元雰囲気より強い還元雰囲気という。このように二段階で焼成すると、励起波長の吸収効率の高い蛍光体を得られる。従って、このように形成された蛍光体にて発光装置を形成した場合に、所望とする色調を得るために必要な蛍光体量を減らすことができ、光取り出し効率の高い発光装置を形成することができる。

組成の異なる2種類以上のセリウムで付括されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光体は、混合させて用いても良いし、それぞれ独立して配置させても良い。蛍光体をそれぞれ独立して配置させる場合、発光素子から光をより短波長側で吸収発光しやすい蛍光体、それよりも長波長側で吸収発光しやすい蛍光体の順に配置させることが好ましい。これによって効率よく吸収及び発光させることができる。

(窒化物蛍光体)

本実施の形態に用いられる蛍光体としては、上記セリウムで付括されたイットリウム・アルミニウム・酸化物系蛍光体以外に、黄赤～赤色の発光波長を有するEu又は希土類で付括されたアルカリ土類窒化物系蛍光体が好適に用いられる。この蛍光体は、LEDチップから発光された可視光、紫外線、及びYAG系蛍光体からの発光を吸収することによって励起され発光する。特に本発明の実施の形態に係る蛍光体は、Sr-Ca-Si-N:R、Ca-Si-N:R、Sr-Si-N:R、Sr-Ca-Si-O-N:R、Ca-Si-O-N:R、Sr-Si-O-N:R系シリコンナイトライドである。この蛍光体の基本構成元素は、一般式 $L_xSi_yN_{(2/3x+4/3y)}:R$ 若しくは $L_xSi_yO_zN_{(2/3x+4/3y-2/3z)}:R$ (Lは、Sr、Ca、SrとCaのいずれか。)で表される。一般式中、X及びYは、X=2、Y=5又は、X=1、Y=7であることが好ましいが、任意のものも使用できる。またRは、Euを必須とする希土類元素であり、Nは窒素、Oは酸素である。具体的には、基本構成元素は、 $(Sr_xCa_{1-x})_2Si_5N_8:Eu$ 、 $Sr_2Si_5N_8:Eu$ 、 $Ca_2Si_5N_8:Eu$ 、 $Sr_xCa_{1-x}Si_7N_{10}:Eu$ 、 $SrSi_7N_{10}:Eu$ 、 $CaSi_7N_{10}:Eu$ で表される蛍光体を使用することが好ましいが、この蛍光体の組成中には、Mg、B、Al、Cu、Mn、Cr及びNiからなる群より選ばれる少なくとも1種以上が含有されていてもよい。但し、本発明は、この実施の形態及び実施例に限定されない。

Lは、Sr、Ca、SrとCaのいずれかである。SrとCaは、所望により配合比を変えることができる。

発光中心には、主として希土類元素であるユウロピウムEuを用いる。ユウロピウムは、主に2価と3価のエネルギー準位を持つ。本発明の実施の形態に係る蛍光体は、母体のアルカリ土類金属系窒化ケイ素に対して、Eu²⁺を付括剤として用いる。また添加物としてMnを用いても良い。

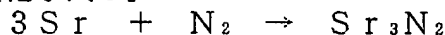
次に、本発明の実施の形態に使用される蛍光体((SrxCa_{1-x})₂Si₅N₈:Eu)の製造方法を説明するが、本製造方法に限定されない。上記蛍光体には、Mn、Oが含有されている。

原料のSr、Caを粉砕する。原料のSr、Caは、単体を使用することが好ましいが、イミド化合物、アミド化合物等の化合物を使用することもできる。粉砕により得られたSr、Caは、平均粒径が約0.1μm~15μmであることが好ましいが、この範囲に限定されない。Sr、Caの純度は、2N以上であることが好ましいが、これに限定されない。

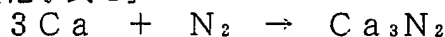
原料のSiを粉砕する。原料のSiは、単体を使用することが好ましいが、窒化物化合物、イミド化合物、アミド化合物等を使用することもできる。原料のSiの純度は、3N以上のものが好ましい。Siも粉砕を行う。Si化合物の平均粒径は、約0.1μm~15μmであることが好ましい。

次に、原料のSr、Caを、窒素雰囲気中で窒化する。この反応式を、以下の化学式3および4にそれぞれ示す。

[化学式3]



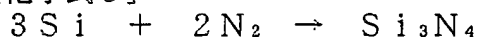
[化学式4]



Sr、Caを、窒素雰囲気中、600℃~900℃、約5時間、窒化する。Sr、Caの窒化物は、高純度のものが好ましく、市販のものも使用することができる。

原料のSiを、窒素雰囲気中で窒化する。この反応式を、以下の化学式5に示す。

[化学式5]



ケイ素Siも、窒素雰囲気中、800℃~1200℃、約5時間、窒化する。窒化ケイ素は、高純度のものが好ましく、市販のものも使用することができる。

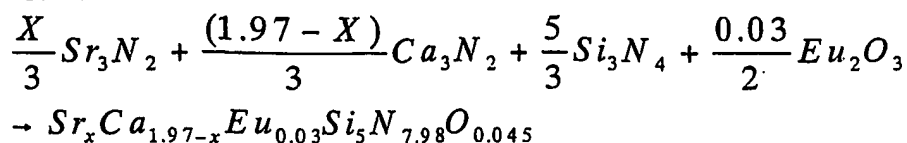
Sr、Ca若しくはSr-Caの窒化物を粉砕する。同様に、Siの窒化物を粉砕する。また、同様に、Euの化合物Eu₂O₃を粉砕する。Euの化合物として、酸化ユウロピウムを使用するが、金属ユウロピウム、窒化ユウロピウム等も使用可能である。この他、原料のEuは、イミド化合物、アミド化合物を用いることもできる。酸化ユウロピウムは、高純度のものが好ましく、市販のものも使用することができる。粉砕後のアルカリ土類金属の窒化物、窒化ケイ素及び酸化ユウロピウムの平均粒径は、約0.1μm~15μmであることが好ましい。

上記原料中には、Mg、B、Al、Cu、Mn、Cr、O及びNiからなる群より選ばれる少なくとも1種以上が含有されていてもよい。また、Mg、Mn、B等の上記元素を以下の混合工程において、配合量を調節して混合することもできる。

上記粉砕を行った後、Sr、Ca、Sr-Caの窒化物、Siの窒化物、Euの化合物Eu₂O₃を混合し、Mnを添加し混合を行う。

最後に、Sr、Ca、Sr-Caの窒化物、Siの窒化物、Euの化合物Eu₂O₃の混合物をアンモニア雰囲気中で、焼成する。焼成により、Mnが添加された(SrxCa_{1-x})₂Si₅N₈:Euで表される蛍光体を得ることができる。この焼成による基本構成元素の反応式を、以下の化学式6に示す。

[化学式6]



ただし、各原料の配合比率を変更することにより、目的とする蛍光体の組成を変更することができる。

焼成温度は、1200℃～1700℃の範囲で焼成を行うことができるが、1400℃～1700℃の焼成温度が好ましい。蛍光体の原料は、窒化ホウ素（BN）材質のるつぼ、ボートを用いて焼成を行うことが好ましい。窒化ホウ素材質のるつぼの他に、アルミナ（Al₂O₃）材質のるつぼを使用することもできる。

以上の製造方法を使用することにより、目的とする蛍光体を得ることが可能である。

本発明の実施例において、赤味を帯びた光を発光する蛍光体として、特に窒化物系蛍光体を使用するが、本実施の形態においては、上述したYAG系蛍光体と赤色系の光を発光可能な蛍光体とを備える発光装置とすることも可能である。このような赤色系の光を発光可能な蛍光体は、波長が250nm～600nmの光によって励起されて発光する蛍光体であり、例えば、Y₂O₂S:Eu、La₂O₂S:Eu、CaS:Eu、SrS:Eu、ZnS:Mn、ZnCdS:Ag、Al、ZnCdS:Cu、Al等が挙げられる。このようにYAG系蛍光体とともに赤色系の光を発光可能な蛍光体を使用することにより発光装置の演色性を向上させることが可能である。

本発明の各実施の形態の発光装置において、蛍光体は、種々の蛍光体を用いることができる。例えば、青色領域の発光を行うBaMgAl₁₀O₁₇:Euで表されるユウロピウム付括バリウムマグネシウムアルミネート系蛍光体、青色領域の発光を行う(Ca, Sr, Ba)₅(PO₄)₃Cl:Euで表されるユウロピウム付括ハロリン酸カルシウム系蛍光体、青色領域の発光を行う(Ca, Sr, Ba)₂B₅O₉Cl:Euで表されるユウロピウム付括アルカリ土類クロロボレート系蛍光体、青緑色領域の発光を行う(Sr, Ca, Ba)Al₂O₄:Eu、又は(Sr, Ca, Ba)₄Al₁₄O₂₅:Euで表されるユウロピウム付括アルカリ土類アルミネート系蛍光体、緑色領域の発光を行う(Mg, Ca, Sr, Ba)Si₂O₂N₂:Euで表されるユウロピウム付括アルカリ土類シリコンオキシナイトライド系蛍光体、緑色領域の発光を行う(Ba, Ca, Sr)₂SiO₄:Euで表されるユウロピウム付括アルカリ土類マグネシウムシリケート系蛍光体、黄色領域の発光を行う(Y, Gd)₃(Al, Ga)₅O₁₂:Ce等で表される希土類アルミン酸塩であるYAG系蛍光体、赤色領域の発光を行う(Y, La, Gd, Lu)₂O₂S:Euで表されるユウロピウム付括希土類オキシカルコゲナイト系蛍光体等が挙げられるが、これらに限定されず、前述の蛍光体やその他の蛍光体も本発明の実施の形態に係る発光層で使用することができる。さらに、コーティング劣化対策を施した破断面を有する蛍光体を用いてもよい。

上記蛍光体の例えばユウロピウム付括アルカリ土類クロロボレート系蛍光体、ユウロピウム付括アルカリ土類アルミネート系蛍光体、ユウロピウム付括アルカリ土類シリコンオキシナイトライド系蛍光体、YAG系蛍光体およびユウロピウム付括アルカリ土類シリコンナイトライド系蛍光体等は、B元素を含有させ、結晶性を良好とし粒径を大きくしたり結晶形状を調整することが好ましい。これによって、発光輝度の向上を図ることができる。これらの蛍光体も、本実施の形態に係る蛍光体のフィラーとして有効である。

結晶構造は、例えば、Ca₂Si₅N₈は単斜晶、Sr₂Si₅N₈、(Sr_{0.5}Ca

0.5) $2\text{Sr}_5\text{N}_8$ は斜方晶、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ は単斜晶をとる。

さらに本蛍光体は、その組成中60%以上、好ましくは80%以上が結晶質である。一般的には $x=2$ 、 $y=5$ 又は $x=1$ 、 $y=7$ であることが望ましいが、任意の値が使用できる。

微量の添加物中、B等は発光特性を減ずることなく結晶性を上げることが可能であり、またMn、Cu等も同様な効果を示す。またLa、Pr等も発光特性を改良する効果がある。その他、Mg、Al、Cr、Ni等は残光を短くする効果があり、適宜使用される。その他、本明細書に示されていない元素であっても、10~1000ppm程度ならば、輝度を著しく減ずることなく添加できる。

Rに含まれる希土類元素は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luのうち1種以上が含有されていることが好ましいが、Sc、Sm、Tm、Ybが含有されていてもよい。また上記元素以外にも、B、Mn等は輝度を改善する効果があり、含有されていてもよい。これらの希土類元素は、単体の他、酸化物、イミド、アミド等の状態で原料中に混合する。希土類元素は、主に安定な3価の電子配置を有するが、Yb、Sm等は2価、Ce、Pr、Tb等は4価の電子配置も有する。酸化物の希土類元素を用いた場合、酸素の関与が蛍光体の発光特性に影響を及ぼす。つまり酸素を含有することにより発光輝度の低下を生じる場合もある。ただしMnを用いた場合は、MnとOとのフラックス効果により粒径を大きくし、発光輝度の向上を図ることができる。

発光中心として希土類元素であるユウロピウムEuを好適に用いる。具体的に基本構成元素の例を挙げると、Mn、Bが添加された $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_{0.1}\text{N}_{7.9}:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{O}_{0.1}\text{N}_{7.9}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})_2\text{Si}_5\text{O}_{0.1}\text{N}_{7.9}:\text{Eu}$ 、 $\text{CaSi}_7\text{O}_{0.5}\text{N}_{9.5}:\text{Eu}$ 、さらには希土類が添加された $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_{0.5}\text{N}_{7.9}:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{O}_{0.5}\text{N}_{7.7}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})_2\text{Si}_5\text{O}_{0.1}\text{N}_{7.9}:\text{Eu}$ 等がある。

以上説明した窒化物系蛍光体は、発光素子によって発光された青色光の一部を吸収して黄色から赤色領域の光を発光する。この蛍光体を上記の構成を有する発光装置に使用して、発光素子により発光された青色光と、蛍光体の赤色光とが混色により暖色系の白色に発光する発光装置を提供することができる。特に白色発光装置においては、窒化物系蛍光体と、希土類アルミン酸塩蛍光体であるセリウムで付括されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体が含有されていることが好ましい。前記イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体を含有することにより、所望の色度に調節することができるからである。セリウムで付括されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体は、発光素子により発光された青色光の一部を吸収して黄色領域の光を発光することができる。ここで、発光素子により発光された青色系光と、イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体の発色光とが混色により青白い白色に発光することができる。したがって、このイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体と前記窒化物系蛍光体とをバインダと一緒に混合した蛍光体と、発光素子により発光された青色光とを組み合わせることにより暖色系の白色の発光装置を提供することができる。この暖色系の白色の発光装置は、平均演色評価数Raが75~95であり色温度が2000K~8000Kとすることができる。特に好ましいのは、平均演色評価数Raが高く、色温度が色度図における黒体放射の軌跡上に位置する白色の発光装置である。但し、所望の色温度および平均演色評価数の発光装置を提供するため、イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体および蛍光体の配合量や各蛍光体の組成比を、適宜変更することもできる。この暖色系の白色の発光装置は、特に特殊演色評価数R9の改善を図っている。従来の青色発光素子とセリウムで付括されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体との組合せの白色に発光する発光装置は、特殊演色評価数R9が低く、赤み成分が不足していた。そのため特殊演色評価数R9を高めることが解決課題となっていたが、Eu付括アルカリ土類窒化珪素蛍光体をセリウムで付括されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体中に含有

することにより、特殊演色評価数R9を40～70まで高めることができる。また電球色を発光するLED発光装置を製作することができる。

(発光装置)

発光素子(LEDチップ)10は、マウントリード13a上部に配置されたカップのほぼ中央部にダイボンドすることによって好適に載置される。リードフレーム13は例えば鉄入り銅によって構成される。発光素子10に形成された電極は導電性ワイヤ14によってリードフレームと導電接続される。導電性ワイヤ14には金を用いており、また電極と導電性ワイヤ14を導電接続するためのバンプにはNiめっきが好適に施される。

上述の蛍光体11aと、バインダ11bをよく混合してスラリーとした蛍光部材11を、発光素子10が載置されたカップに注入する。その後、蛍光体11aが含まれたゲルを加熱し硬化させる。スラリーの熱硬化は50℃～500℃が好ましい。A1やYの熱硬化温度は、およそ100℃～500℃である。ここでは、150℃以下で熱硬化させている。ゾルの熱硬化には紫外線照射を利用できる。例えば、水銀線、VUV等を利用でき、また複数の光源や熱源を併用してもよい。VUVのような強い光を照射することで、カルボン酸等の有機基の結合を効率良く切断でき、硬化反応を安定化させることができる。VUVをスラリー状の蛍光部材に照射する際には、O₂およびN₂の混合ガスを流し、一部のO₂をVUV照射により分離された水酸基や有機基と反応させてCO₂とH₂Oとし、これら水酸基、有機基等の除去を促進させることもできる。本実施の形態においては、254nm以上の真空紫外線照射と加熱との組み合わせにより、膜の硬化における膜形成段階で蛍光体、フィラー界面との密着性、LED等の発光素子上における密着性が良くなり、細孔の少ない膜形成が可能となる。こうしてLEDチップ10上に蛍光体が含まれたバインダからなる蛍光部材11を形成しLEDチップ10を固定させる。その後、さらにLEDチップや蛍光体を外部応力、水分および塵芥等から保護する目的でモールド部材15として透光性エポキシ樹脂を好適に形成する。モールド部材15を、砲弾型の型枠の中に色変換部材が形成されたリードフレーム13を挿入し透光性エポキシ樹脂を混入後、硬化する。

また、蛍光部材11は、LEDチップ10に直接接触させて被覆させることもできるし、透光性樹脂等を間に介して設けることもできる。この場合、耐光性の高い透光性樹脂を利用することが好ましいことは言うまでもない。

本発明の実施の形態に係る蛍光体は、発光装置のリフロー時のような高温に曝される場合においても、急激に発光効率が低下することを低減できる。特に、リードと蛍光部材が接触又は近接し、リードを介して熱が蛍光体に伝達されやすい発光素子に対して、本発明の実施の形態に係る蛍光体は有用である。

実施の形態2

次に、本発明の実施の形態2に係る発光装置の一例として、図3および図4に金属パッケージに発光素子のLEDを実装した状態の構造を表す模式平面図および模式断面図を示す。

パッケージ105は金属からなり、中央部に凹部aを有する。また、前記凹部の周囲であるベース部bは、厚さ方向に貫通された貫通孔を2つ有し、それぞれの貫通孔は前記凹部aを挟んで対向している。この貫通孔内には、絶縁部材103である硬質ガラスを介して正及び負のリード電極102がそれぞれ挿入されている。また、金属パッケージ105の主面側に透光性窓部107と金属部からなるリッド106を有し、金属部と金属パッケージ105との接触面を溶接することによって、窒素ガスとともにパッケージ内の発光素子等が気密封止されている。凹部a内に収納されるLEDチップ101は、青色光又は紫外線を発光する発光素子であり、LEDチップ101と金属パッケージ105との接着は、エチルシリケートの加水分解溶液を乾燥焼成して得られる接着層110を介して行われている。

さらに、図4に示されるように、リード電極102から絶縁された凹部a内にて、発光素子の上に $AlOOH$ により $CCA-Blue$ （化学式は $Ca_{10}(PO_4)_6ClBr$ 、付括材 Mn 、 Eu ）蛍光体がバインドされてなる発光層109を形成し、その上に $AlOOH$ 、 $YOOH$ 等により YAG 系蛍光体がバインドされてなる発光層108が形成されている。以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態の構成部材について詳述する。

（発光層108、109）

発光層は、モールド部材とは別にマウント・リードのカップ内やパッケージの開口部内等に設けられるものであり、LEDチップ101の発光を変換する蛍光体及び蛍光体を結着する材料を含む層である。また、図5に示されるように、本発明の実施の形態に係る発光層は、LEDチップ101の上面、側面および角部の上に設けられた発光層109Aの厚みとLEDチップ101以外の支持体上に設けられた発光層108Aの厚みとが略等しい。また、発光層はLEDチップ101の角部の部分でも途切れることがなく、発光層は連続した層である。

パッケージ等による反射により、LEDチップから放出される高エネルギー光等が発光層中で高密度になる。さらに、蛍光体によっても反射散乱され発光層が高密度の高エネルギー光に曝される場合がある。そのため、発光強度が強く高エネルギー光が発光可能な窒化物系半導体をLEDチップとして利用した場合は、それらの高エネルギー光に対して耐光性のある Al 、 Y 、 Gd 、 Lu 、 Sc 、 Ga 、 In 、 B のいずれかの金属元素を含む酸化水酸化物を結着剤あるいはバインダとして利用することが好ましい。

発光層の具体的主材料の一つとしては、 $Al(OH)_3$ 、 $Y(OH)_3$ 等の透光性無機部材に蛍光体を含有させたものが好適に用いられる。これらの透光性無機部材により蛍光体同士が結着され、さらに蛍光体は層状にLEDチップや支持体上に堆積され結着される。本実施の形態において、酸化水酸化物は、 Al 、 Y 、 Gd 、 Lu 、 Sc 、 Ga 、 In 、 B のいずれかの有機金属化合物から生成された酸化水酸化物を主体とする化合物から形成される。ここで、有機金属化合物とは、酸素原子を介して金属と結合したアルキル基、アリール基を含む。このような有機金属化合物として、例えば金属アルキル、金属アルコキシド、金属ジケトナート、金属ジケトナート錯体、カルボン酸金属塩等が挙げられる。このような有機金属化合物のうち、特に常温で液体の有機金属化合物を使用すれば、有機溶剤を加えることによって、作業性を考慮した粘度調節や、有機金属化合物等の凝固物の発生防止が容易にできるため作業性を向上させることができる。また、このような有機金属化合物は加水分解等の化学反応を起こしやすいため、容易に飛散し蛍光体がバインドされてなる発光層を形成させることが可能である。そのため、有機金属化合物を使う方法は、 $350^{\circ}C$ 以上の高温下あるいは静電気のかかっている状態でLEDに発光層を形成させる他の方法とは異なり、LEDの発光素子としての性能を低下させることなく容易にLEDチップ上に発光層を形成させることができ、製造歩留まりが向上する。

また発光層は無機物を主体として構成しているが、一部カルボン酸を主体する有機物を有してもよい。有機物の含有量は1重量%以下とすることが好ましい。また発光層は少なくとも 250nm ～ 800nm 波長域で50%以上の透光性を有することが望ましい。

以下、発光層に含まれる具体的主材料として、 $AlOOH$ を例にとり説明する。

（ $AlOOH$ により蛍光体がバインドされてなる発光層109）

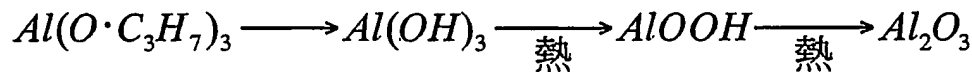
$AlOOH$ により蛍光体がバインドされてなる発光層は、アルミニウムアルコレート、あるいはアルミニウムアルコキサイドを有機溶媒中所定の割合で加水分解して得られるアルミノキサソール又はアルミナゾル溶液中に蛍光体（粉体）を均一に分散させた塗布液を調整して、その蛍光体が分散されたアルミナゾル溶液

を発光素子の全面を覆うようにスプレーコーティングあるいはディスペンス他した後加熱、硬化させ、 $AlOOH$ 成分より蛍光体同士を固着させ、さらに発光素子表面に固着させることにより形成することができる。

5 アルミニウムアルコレート、あるいはアルミニウムアルコキサイドは、塗料の増粘剤、ゲル化剤、硬貨剤、重合触媒、および顔料の分散剤として使用される有機アルミ化合物である。

10 アルミニウムアルコレート、あるいはアルミニウムアルコキサイドの一種であるアルミニウムイソプロポキサイド、アルミニウムエトキサイド、およびアルミニウムブトキサイドは、非常に反応性に富み空気中の水分によって水酸化アルミニウム又はアルキルアルミネートを生成し、ペーマイト構造を持つ酸化水酸化アルミニウムを生成する。例えばアルミニウムイソプロポキサイドは、以下の化学式7に示すように、水と容易に反応し、最終的には、酸化水酸化アルミニウムを主成分とし、水酸化アルミニウムあるいは酸化アルミニウム（アルミナ）との架橋構造を有する混合物となる。

15 [化学式7]



20 従って、アルミニウムイソプロポキサイドを空気中の水分と反応させた後、加熱により生成する $AlOOH$ にて蛍光体をバインドし、蛍光体を含む $AlOOH$ により蛍光体がバインドされてなる発光層を発光素子の表面上、および発光素子の表面上以外の支持体上に、発光層として形成することができる。

25 以上の $AlOOH$ により蛍光体がバインドされてなる発光層は、Y、Gd、Lu、Sc、Ga、In、B等他の酸化水酸化物により蛍光体がバインドされてなる発光層と、 $AlOOH$ により蛍光体がバインドされてなる発光層とを組み合わせるスプレーによる発光層の形成方法によれば、二層の膜厚を制御することも可能であるから、同じ形状の発光層を容易に形成させることができる。例えば、同一の発光素子の上に、まず Y_2O_3 による発光層を形成し、その上に Al_2O_3 による発光層を形成する。ここで、蛍光体は二つの層両方に含まれてもよいし、一つの層のみに含まれてもよいし、二つの層両方に含まなくても構わない。このように構成すると、発光層の屈折率の大小によって光の取り出し効率が高まる等の効果がある。一層からなる発光層を形成した場合は、その発光層と外気あるいは窒化物半導体発光素子との界面に屈折率の急激な変化が生じ、この界面において発光素子から取り出した光の一部の反射が起こり得るため、光の取り出し効率の低下を招きやすい。また、例えば $AlOOH$ と $YOOH$ 等を混合した発光層を形成し、これにより線膨張係数や屈折率を調整しても良い。

30 このようにして形成された $AlOOH$ により蛍光体がバインドされてなる発光層は、従来の樹脂とは異なり無機物であるため、紫外線による劣化が樹脂に比べて極めて小さく、紫外光を発光する発光素子や高出力のパワー系LED等と組み合わせることもできる。

40 (LEDチップ101)

本実施の形態において発光素子として用いられるLEDチップ101とは、蛍光体を励起可能なものである。発光素子であるLEDチップ101は、MOCVD法等により基板上にGaAs、InP、GaAlAs、InGaAlP、InN、AlN、GaN、InGaN、AlGaN、InGaAlN等の半導体を発光層として形成させる。半導体の構造としては、MIS接合、PIN接合やPN接合等を有するホモ構造、ヘテロ構造あるいはダブルヘテロ構成のものが挙げられる。半導体層の材料やその混晶度によって発光波長を種々選択することができ

る。また、半導体活性層を量子効果が生ずる薄膜に形成させた単一量子井戸構造や多重量子井戸構造とすることもできる。好ましくは、蛍光体を効率良く励起できる比較的短波長を効率よく発光可能な窒化物系化合物半導体（一般式 $\text{In}_i\text{Ga}_j\text{Al}_k\text{N}$ 、ただし、 $0 \leq i$ 、 $0 \leq j$ 、 $0 \leq k$ 、 $i + j + k = 1$ ）である。

5 窒化ガリウム系化合物半導体を使用した場合、半導体基板にはサファイヤ、スピネル、 SiC 、 Si 、 ZnO 、 GaN 等の材料が好適に用いられる。結晶性の良い窒化ガリウムを形成させるためにはサファイヤ基板を用いることがより好ましい。サファイヤ基板上に半導体膜を成長させる場合、 GaN 、 AlN 等のバッファ層を形成しその上にPN接合を有する窒化ガリウム半導体を形成させることが好ましい。また、サファイヤ基板上に SiO_2 をマスクとして選択成長させた GaN 単結晶自体を基板として利用することもできる。この場合、各半導体層の形成後 SiO_2 をエッチング除去させることによって発光素子とサファイヤ基板とを分離させることもできる。窒化ガリウム系化合物半導体は、不純物をドーブしない状態でn型導電性を示す。発光効率を向上させる等所望のn型窒化ガリウム半導体を形成させる場合は、n型ドーパントとして Si 、 Ge 、 Se 、 Te 、 C 等を適宜導入することが好ましい。一方、p型窒化ガリウム半導体を形成させる場合は、p型ドーパンドである Zn 、 Mg 、 Be 、 Ca 、 Sr 、 Ba 等をドーブさせる。

20 窒化ガリウム系化合物半導体は、p型ドーパントをドーブしただけではp型化しにくい。ためp型ドーパント導入後に、炉による加熱、低速電子線照射やプラズマ照射等によりアニールすることでp型化させることが好ましい。具体的な発光素子の層構成としては、窒化ガリウム、窒化アルミニウム等を低温で形成させたバッファ層を有するサファイヤ基板や炭化珪素上に、窒化ガリウム半導体であるn型コンタクト層、窒化アルミニウム・ガリウム半導体であるn型クラッド層、 Zn 及び Si をドーブさせた窒化インジウムガリウム半導体である活性層、窒化アルミニウム・ガリウム半導体であるp型クラッド層、窒化ガリウム半導体であるp型コンタクト層が積層されたものが好適に挙げられる。LEDチップ101を形成させるためにはサファイヤ基板を有するLEDチップ101の場合、エッチング等によりp型半導体及びn型半導体の露出面を形成させた後、半導体層上にスパッタリング法や真空蒸着法等を用いて所望の形状の各電極を形成させる。30 SiC 基板の場合、基板自体の導電性を利用して一対の電極を形成させることもできる。

次に、形成された半導体ウエハー等をダイヤモンド製の刃先を有するブレードが回転するダイシングソーにより直接フルカットするか、又は刃先幅よりも広い幅の溝を切り込んだ後（ハーフカット）、外力によって半導体ウエハーを割る。あるいは、先端のダイヤモンド針が往復直線運動するスクライバーにより半導体ウエハーに極めて細いスクライブライン（経線）を例えば基盤目状に引いた後、外力によってウエハーを割り半導体ウエハーからチップ状にカットする。このようにして窒化物系化合物半導体であるLEDチップ101を形成させることができる。40

本実施の形態の発光装置において発光させる場合は、蛍光体との補色等を考慮してLEDチップ101の主発光波長は350nm以上530nm以下が好ましい。

（金属パッケージ105）

45 本発明の一実施の形態に係る発光装置に用いられる金属パッケージ105は、発光素子を収納する凹部aと、リード電極が配置されたベース部bとからなり、発光素子の支持体として働く。前記凹部の底面と前記リード電極の底面はほぼ同一面上に位置している。

50 発光装置において、熱の放熱性及び小型化を考慮すると、パッケージは薄膜で形成されることが好ましい。一方、リード電極との界面に設けられる絶縁部

材との熱膨張率等の差を緩和させ信頼性を向上させるためには、それぞれの接触面を大きくする必要がある。そこで本発明者は、金属パッケージにおいて、発光素子が配置される部分とリード電極を固定する部分とに分別し、それぞれの領域に合わせて形状及び膜厚を設定することにより、信頼性の向上を図る。

(リード電極 102)

本発明の実施の形態に係る発光装置は、正及び負のリード電極 102 を有し、金属パッケージのベース部に設けられた貫通孔内に絶縁部材を介して挿入されている。前記リード電極の先端部は、前記ベース部の表面から突出しており、且つ前記リード電極の底面は前記凹部の実装面側底面と略同一平面上に位置している。

(リッド 106)

本発明の一実施の形態における発光装置は、金属パッケージ 105 の主面側に、透光性窓部 107 と金属部とからなるリッド 106 を有する。窓部 107 は、発光装置の発光面であり中央部に配置されることが好ましい。

本実施例において、前記窓部は、前記金属パッケージの凹部に配置された発光素子の上面に位置しており、前記凹部の内壁の延長線と交点を有する。前記発光素子の端部から発光される光は、前記凹部の側面にて反射散乱され正面方向に取り出される。これらの反射散乱光の存在範囲は、ほぼ前記凹部の側面の延長線内であると考えられる。そこで、上記のように発光面である窓部の面積を調整することにより、前記反射散乱光は効率よく前記窓部に集光され、高輝度な光を発光することが可能な発光装置が得られる。

(パッケージ 114)

図 5 に示されるように、本発明の別の実施の形態において使用されるパッケージ 114 は、LED チップ 101 を凹部内に固定保護する支持体として働く。また、外部との電氣的接続が可能な外部電極 102A を有する。LED チップ 101 の数や大きさに合わせて複数の開口部を持ったパッケージ 114 とすることもできる。また、好適には遮光機能を持たせるために黒や灰色等の暗色系に着色させる、或いはパッケージ 114 の発光観測表面側が暗色系に着色されている。パッケージ 114 は、LED チップ 101 をさらに外部環境から保護するためにコーティング層 111、112 に加えて透光性保護体であるモールド部材 113 を設けることもできる。パッケージ 114 は、コーティング層 111、112 やモールド部材 113 との接着性がよく剛性の高いものが好ましい。LED チップ 101 と外部とを電氣的に遮断させるために絶縁性を有することが望まれる。さらに、パッケージ 114 は、LED チップ 101 等からの熱の影響をうけた場合、モールド部材 113 との密着性を考慮して熱膨張率の小さい物が好ましい。

LED チップ 101 とパッケージ 114 との接着は熱硬化性樹脂等によって行うこともできる。具体的には、エポキシ樹脂、アクリル樹脂やイミド樹脂等が挙げられる。紫外線を含む光を発光する LED チップを用いた発光装置を高出力で使用する場合、LED チップ 101 とパッケージ 114 との接着部分は、LED チップから放出された紫外線等が封止部材の樹脂やあるいはそれに含まれる蛍光体等によっても反射され、パッケージ内においても特に高密度になる。そのため、接着部分の樹脂が紫外線によって劣化し、樹脂の黄変等による発光効率低下や、接着強度の低下による発光装置の寿命の低下等が生じることが考えられる。このような紫外線による接着部分の劣化防止のために、紫外線吸収剤を含有させた樹脂や、より好ましくは本発明の実施の形態に係る無機物等が使用される。特に、パッケージに金属材料を使用した場合は、LED チップ 101 とパッケージ 114 との接着は、本発明の実施の形態に係る無機物を使用される他、Au-Sn 等の共晶はんだ等を使用しても行われる。そのため、接着に樹脂を使用した場合と異なり、紫外線を含む光を発光する LED チップを用いた発光装置を高出力で使用した場合でも接着部分は劣化しない。

また、LEDチップ101を配置固定させると共にパッケージ114内の外部電極102Aと電氣的に接続させるためにはAgペースト、カーボンペースト、ITOペースト、金属バンプ等が好適に用いられる。

(外部電極102A)

5 図5に示されるような外部電極102Aは、パッケージ114外部からの電力を内部に配置されたLEDチップ101に供給させるために用いられるためのものである。そのためパッケージ114上に設けられた導電性を有するパターンやリードフレームを利用したもの等種々のものが挙げられる。また、外部電極102Aは放熱性、電気伝導性、LEDチップ101の特性等を考慮して種々の大きさに形成させることができる。外部電極102Aは、各LEDチップ101を配置すると共にLEDチップ101から放出された熱を外部に放熱させるため熱伝導性がよいことが好ましい。外部電極102Aの具体的な電気抵抗としては300 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下が好ましく、より好ましくは、3 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下である。また、具体的な熱伝導度は、0.01cal/(s)(cm²)(°C/cm)以上が好ましく、より好ましくは0.5cal/(s)(cm²)(°C/cm)以上である。

10 このような外部電極102Aとしては、銅やりん青銅板表面に銀、パラジウム或いは金等の金属メッキや半田メッキ等を施したものが好適に用いられる。外部電極102Aとしてリードフレームを利用した場合は、電気伝導度、熱伝導度によって種々利用できるが加工性の観点から、板厚は0.1mmから2mmであることが好ましい。ガラスエポキシ樹脂やセラミック等の支持体上等に設けられた外部電極102Aとしては、銅箔やタングステン層を形成させることができる。プリント基板上に金属箔を用いる場合は、銅箔等の厚みとして18 μm ~70 μm とすることが好ましい。また、銅箔等の上に金、半田メッキ等を施しても良い。

25 (導電性ワイヤー104)

導電性ワイヤー104としては、LEDチップ101の電極とのオーミック性、機械的接続性、電気伝導性及び熱伝導性がよいものが求められる。熱伝導度としては0.01cal/(s)(cm²)(°C/cm)以上が好ましく、より好ましくは0.5cal/(s)(cm²)(°C/cm)以上である。また、高出力の発光装置を形成する場合や、作業性等を考慮して導電性ワイヤー104の直径は、好ましくは、 Φ 10 μm 以上、 Φ 70 μm 以下である。このような導電性ワイヤー104として具体的には、金、銅、白金、アルミニウム等の金属及びそれらの合金を用いた導電性ワイヤーが挙げられる。このような導電性ワイヤー104は、各LEDチップ101の電極と、インナー・リード及びマウント・リード等と、をワイヤーボンディング機器によって容易に接続させることができる。

35 (モールド部材113)

モールド部材113は、発光装置の使用用途に応じてLEDチップ101、導電性ワイヤー104、蛍光体が含有されたコーティング層111、112等を外部から保護するため、あるいは光取り出し効率を向上させるために設けることができる。モールド部材113は、各種樹脂や硝子等を用いて形成させることができる。モールド部材113の具体的材料としては、主としてエポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂等の耐候性に優れた透明樹脂や硝子等が好適に用いられる。また、モールド部材に拡散剤を含有させることによってLEDチップ101からの指向性を緩和させ視野角を増やすこともできる。このよう

45 な、モールド部材113は、コーティング層の結着剤、バインダと同じ材料を用いても良いし異なる材料としても良い。

なお、金属パッケージを使用して、窒素ガス等と共にLEDチップ101を気密封止する場合は、モールド部材113は本発明に必須の構成部材ではない。

(スプレー装置300)

50 本実施の形態では、図6および図7に示されるように、塗布液を収納する容器

301、塗布液の流量を調節するバルブ302、塗布液をノズル201に搬送した後ノズル201から容器301に搬送する循環ポンプ303、及び螺旋状に塗布液203を噴出するノズル201が、それぞれ搬送管307、308、309で結ばれたスプレー装置300を用いる。

5 (容器301)

塗布液を収納する容器301には攪拌機304が取り付けられており、塗布作業中は塗布液を常に攪拌している。容器301に収納されている塗布液203は、攪拌機304によって常に攪拌されており、塗布液203に含まれる蛍光体202は溶液中で常に均一に分散している。

10 (バルブ302)

バルブ302は、容器301から搬送管309を通して搬送されてくる塗布液の流量をバルブの開け閉めによって調節する。

(循環ポンプ303)

15 循環ポンプ303は、塗布液を容器301からバルブ302およびコンプレッサー305を経由させてノズル201の先端部まで搬送管309を通して搬送し、その後、ノズル201から噴出されずに残った塗布液を、搬送管308を通して容器301まで搬送する。塗布液は、循環ポンプ303によって容器301からバルブ302を経由してノズル201の先端部まで搬送管309を通して搬送され、その後搬送管308を通して容器301まで搬送されているため、常に
20 スプレー装置内を循環している状態にある。従って、塗布液はスプレー装置全体にわたって攪拌、又は循環状態にあるため、塗布液に含まれる蛍光体は、塗布作業中常に均一な分散状態にある。

(コンプレッサー305)

25 コンプレッサー305は、搬送管307あるいは309を介して装置内に設置されており、搬送管307を通して搬送される空気を圧縮し、搬送管309を通して搬送される塗布液の圧力を調節する。コンプレッサー305により、圧縮空気および圧力調節された塗布液がそれぞれノズル201に搬送される。ここで圧縮空気の圧力は圧力計306によって監視される。以上のようなスプレー装置300を使用して、塗布液を高圧のガスと共に高速で噴出させて、発光素子の上
30 面、側面および角の上に塗布する。

(ノズル201)

本実施の形態では、塗布液とガス（ここでは空気）がノズル201を通して螺旋状に噴出されることを特徴とする装置を使用する。この装置のノズルの周囲にはガスの噴出口が数箇所設けられており、それらの噴出口から噴出するガスの噴
35 出方向は、塗布される面に対してそれぞれある一定の角度を付けられている。したがって、塗布液の噴出口を中心に回転しているそれらのガス噴出口に同時にガスが送り込まれると、それぞれの噴出口から噴出するガスを集めた全体のガスの流れは、渦巻き状の流れ、螺旋状の流れ、あるいは竜巻における空気の流れを逆さまにしたような流れとなる。また、この装置のノズルの中心には塗布液の噴出
40 口が設けられており、ガスの噴出と同時に塗布液を噴出すると、霧状となった塗布液が、螺旋状の流れ、あるいは竜巻における空気の流れを逆さまにしたようなガスの流れに乗って拡散していく。

螺旋状に拡散した噴霧全体の径は、発光素子上方の噴射開始点から発光素子の表面に近づくにつれて大きい。また、発光素子上方の噴射開始点から発光素子の表面に近づくにつれて塗布液からなる噴霧の回転速度が減少している。即ち、霧
45 状の塗布液がノズルから噴出されて空気中で拡散すると、噴射開始点であるノズルの付近では円錐状に噴霧が広がるが、ノズルから離れた所では、円柱状に噴霧が広がる。そこで、本実施例では、発光素子の上面からノズル下端までの距離を調節して円柱状に噴霧が広がった状態の所に発光素子の表面がくるように設置
50 することが好ましい。このとき噴霧は、螺旋状に回転し、かつ速度が弱まっている

ため、導電性ワイヤーの陰になる発光素子表面上にも回り込み、発光素子上面全体だけでなく側面全体にも十分吹き付けられる。これにより、発光素子あるいはノズルを固定した状態で作業を行うことができる。また、円柱状に噴霧が広がった状態の所では噴霧の速度が弱まっているため、噴霧が発光素子の表面に吹き付けられたとき、含まれる蛍光体粒子によって発光素子の表面が衝撃を受けることがない。また、導電性ワイヤーの変形や断線がなく歩留まりや作業性が向上する。

(ヒータ 205)

図 6 に示されるように、本実施の形態における塗布後の発光素子はヒータ 205 上において温度 50℃以上 500℃以下の加温状態におかれる。このように発光素子を加温状態におく方法として、発光素子をオープン等の加温装置内で加温する方法を使用してもよい。加温により、エタノール、ゾル状態の加水分解溶液に僅かに含まれる水分および溶剤を蒸発させ、かつ、ゾル状態の塗布液 203 から非晶質の $\text{Al}(\text{OH})_3$ や AlOOH が得られる。さらに本実施の形態における塗布液 203 は、粘度調節されているため、発光素子の上面、側面および角、さらに支持体 204 表面に吹き付けられた後に吹き付けられた場所から流れ出すことはなく、それらの場所で塗布直後に加温される。これにより、 AlOOH により蛍光体 202 がバインドされてなるコーティング層により発光素子の上面、側面および角の部分の覆うことができる。

本実施の形態において、接着液を温度 50℃以上 500℃以下の加温状態におくことにより発光素子は支持体 204 上にダイボンドされる。このように加温状態におく方法として、発光素子をヒータ上に設置したり、オープン等の加温装置内で加温する方法を使用してもよい。加温により、エタノール、ゲル状態の加水分解溶液に僅かに含まれる水分、および溶剤を蒸発させると、ゲル状態の接着液から AlOOH を主成分とする粒径数ナノメートルの粒子が多数密集して形成される接着層が得られる。この接着層は、無機物を主成分とする直径数ナノメートルの粒子が密集することによって形成され、粒子間には隙間が存在する。接着層に急激な温度変化が加わると、熱応力によりそれぞれの粒子の体積が膨張あるいは収縮する。そのため、上記粒子が存在せず、支持体材料と熱膨張係数が大きく異なる熔融ガラスや樹脂によって発光素子を接着した場合と異なり、本実施の形態による接着層は全体として熱応力による大きな影響を受けず、接着層の剥離やひび割れ等が生じない。したがって急激な温度変化が加わる状況下で使用する発光装置としても、本実施の形態による発光装置は、信頼性を維持することが可能である。

さらに本実施の形態において接着液は、高粘度に調整されているため、発光素子の基板面と支持体表面との間に介在し、さらに発光素子の側面に延材した場所から流動することではなく、それらの場所でダイボンド後に加温され固化される。これにより、発光素子が最初に載置された位置からズレることなく、 AlOOH により支持体表面にダイボンドされてなる発光装置を形成することができる。

(マスク 206)

本実施の形態においては、複数のパッケージが配列した状態で、発光素子をパッケージにそれぞれダイボンドし、発光素子の電極を外部電極とワイヤーボンドした後に、塗布液 203 を発光素子の上方から吹き付ける。しかしながら、パッケージの凹部側面をテーパ形状とし、パッケージの正面方向における光の取り出し効率を上げる反射部として利用する場合に、この凹部の側面に塗布液 203 が付着すると発光素子から出光した光はこの側面で乱反射するため、パッケージ正面方向における光取り出し効率の向上が図れない。そこで、本実施の形態では、パッケージの凹部側面、および外部電極に塗布液 203 が付着するのを防ぐため、マスク 206 の上方から発光素子の表面上に塗布液 203 を吹き付ける。マスク 206 は、パッケージの凹部側面および外部電極を完全に覆い、発光素子

の上面、側面および角には塗布液 203 が吹き付けられるような大きさの貫通孔が設けられた板であり、金属製マスク、強化プラスチック製マスク等がある。

(接着層 110)

5 本実施の形態に用いられる接着層 110 とは、発光素子と支持体とをゾル状態の有機材料を介して密着後、加熱乾燥させた後に形成される非晶質の無機物の層である。さらに本実施の形態の接着層は、支持体上面と発光素子の基板面との間に存在する連続した無色透明の層であり、且つ、発光素子の側面に延材している。

10 パッケージ等による反射により、LEDチップから放出される高エネルギー光等が接着層中で高密度になる。そのため、発光強度が強く高エネルギー光が発光可能な窒化物系半導体をLEDチップとして利用した場合は、それらの高エネルギー光に対して耐光性のあるSi、Al、Ga、Ti、Ge、P、B、Zr、Y及びアルカリ土類金属の1種又は2種以上有する酸化物を発光素子と支持体との接着液として利用することが好ましい。また上述した酸化水酸化物を接着層として用いても良い。

15 接着層の具体的主材料の一つとしては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 MSiO_3 (なお、Mとしては、Zn、Ca、Mg、Ba、Sr等が挙げられる。)等の透光性無機部材が好適に用いられる。これらの透光性無機部材を介して発光素子の基板面と支持体表面とを対向させ、発光素子は支持体に対して固定される。本実施の形態において、少なくともSi、Al、Ga、Ti、Ge、P、B、Zr、Yあるいはアルカリ土類金属の群から選択される1種以上の元素を含む酸化物は、コーティング層を形成させる材料と同様に有機金属化合物により生成される。このような常温で液体の有機金属化合物を使用すれば、有機溶剤を加えることによって、作業性を考慮した粘度調節や、有機金属化合物等の凝固物の発生防止が容易にできるため作業性を向上させることができる。また、この
25 ような有機金属化合物は加水分解等の化学反応を起こし酸化物や水酸化物等の無機物を生成しやすいため、少なくともSi、Al、Ga、Ti、Ge、P、B、Zr、Yあるいはアルカリ土類金属の群から選択される1種以上の元素を含む酸化物等により、接着層をLEDの発光素子としての性能を低下させることなく容易に形成させることが可能である。ただし、これら元素中には着色し易いものも含まれるので、用途に応じて適宜選択する必要がある。また、本実施の形態に係る酸化水酸化物のバインダも耐光性、耐熱性を有するため、これら接着層として用いても良い。

30 さらに、接着層が発光素子の側面にも延材する場合、金属はんだで発光素子をダイボンドすると、発光素子から出光する近紫外から青色の光を吸収する金属が金属はんだに含まれる場合がある。例えば、Au-Sn共晶はんだで発光素子をダイボンドするとAuは発光素子から出光する近紫外から青色の光を吸収してしまうため、発光装置の出力を下げる問題があるが、本実施の形態による接着層は発光素子から出光する近紫外から青色の光を吸収しないため、発光効率の高い発光装置を形成することが可能である。

実施の形態 3

45 次に、図8および図9を用いて本発明の実施の形態3に係る発光装置について説明する。図8は発光装置の平面図を、図9は図8のA-A'線における断面図をそれぞれ示す。実施の形態3に係る発光装置において用いられる蛍光部材は実施の形態1における蛍光部材と同様のものが使用できる。発光層として発光ピークが青色領域にある460nmのInGaP系半導体層を有する発光素子401を用いる。発光素子401には、p型半導体層とn型半導体層とが形成されており(図示せず)、p型半導体層とn型半導体層にはリード電極402へ連結される導電性ワイヤ404が形成されている。リード電極402の外周を覆うように絶縁封止材403が形成され、短絡を防止している。発光素子401の上方には、パッケージ4
50

05の上部にあるリッド406から延びる透光性の窓部407が設けられている。透光性の窓部407の内面には、蛍光体408を均一に含むバインダ410が発光膜409としてほぼ全面に塗布されている。

5 このように、図8および図9の発光装置は、蛍光体を含む発光膜409をLEDチップの上方に離間して配置している。この点において上述した図3、図4の発光装置の構造と異なっているが、他の部分はほぼ同様であり、蛍光体やバインダも同様のものが利用できる。発光膜は多層構造として、各層に異なる蛍光体を混入したり、蛍光体を混入しない膜を組み合わせてもよい。図8および図9の発光膜は発光装置から分離して交換可能とすることができ、発光色を変更したり劣化した発光膜を交換するといったことも可能となる。

実施の形態4

10 さらに、図10は本発明の実施の形態4に係る発光装置を示している。この図に示す発光装置では、上記と逆に発光素子501としてLEDを上方に配置し、下方のパッケージ505に湾曲した凹部を形成してこの表面に発光層509を設けている。この構成においても、上述の蛍光体やバインダからなる多層構造が利用できる。また層構成も上記と同様に多層構造としてもよい。

実施の形態5

20 さらにまた、図11～図22に本発明の実施の形態5に係る発光装置を示す。これらの図に示す発光装置は、図19に示すように発光素子の電極を設けた側を基板に対向するように配置している。以下、図19に示す発光装置の作成方法を、図11～図18に基づいて説明する。

25 まず、図11に示すようにサブマウント用基板601の表面に導電性部材602を配置する。さらに図12に示すように、発光素子600の正電極および負電極に接続される導電性部材602を分離するための絶縁部603を形成する導電性パターンを設ける。

30 サブマウント用基板601の材料は、半導体発光素子と熱膨張係数がほぼ等しいもの、例えば窒化アルミニウムが好ましい。このような材料を使用することにより、サブマウント用基板601と発光素子600との間に発生する熱応力を緩和することができる。あるいは、サブマウント用基板601の材料は、保護素子が形成可能であり安価でもあるシリコンが好ましい。また、導電性部材602は、反射率の高い銀や金を使用することが好ましい。

35 発光装置の信頼性を向上させるため、発光素子600の正負両電極間と絶縁部603との間に生じた隙間には、アンダフィル604が充填される。図13に示すように、上記サブマウント用基板601の絶縁部603の周辺にアンダフィル604が配置される。アンダフィル604の材料は、例えばエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂である。アンダフィル604の熱応力を緩和させるため、さらに窒化アルミニウム、酸化アルミニウム及びそれらの複合混合物等をエポキシ樹脂に混入してもよい。アンダフィル604の量は、絶縁部603をまたぐ発光素子600の正負両電極とサブマウント用基板601との間に生じる隙間を埋めることができる量である。

40 次に図14に示すように、別途作成されたLEDチップ等の発光素子600の正負両電極を上記導電性パターンの正負両電極にそれぞれ対向させ固定する。まず、発光素子600の正負両電極に導電性材料605を付着させる。導電性材料605の材料は、例えばAu、共晶ハンダ(Au-Sn)、Pb-Sn、鉛フリーハンダ等である。アンダフィル604が軟化状態において、発光素子600の正負両電極を、導電性材料605を介して上記導電性パターンの正負両電極と対向させて、発光素子600の正負両電極、導電性材料605および上記導電性パターンを熱圧着する。このとき、導電性材と上記導電性パターンの正負両電極との間のアンダフィル604は排除される。

50 さらに図15に示すように、発光素子600の基板側からスクリーン版606

を配置する。なお、スクリーン版の代わりとして、導電性ワイヤのボールボンディング位置やパーティングライン形成位置等、蛍光体層を形成させたくない位置にメタルマスクを配置しても構わない。

5 続いて図16に示すように、チキソ性を有するアルミナゾルに蛍光体を含有させた蛍光体層形成材料607を調整し、スキージ（へら）608を使ってスクリーン印刷を行う。

さらに図17に示すようにスクリーン版を取り外し、蛍光体層形成材料607を硬化させる。そして図18に示すようにパーティングライン609に沿って発光素子毎にカットすると、図19に示す蛍光体層付き発光装置610が得られる。

さらに、このような蛍光体層付き発光装置610を支持体等に固定した発光装置としてもよい。図20～図22に、蛍光体層付き発光装置610を凹部612を有する支持体611に固定した発光装置の例を示す。図20は発光装置の平面図であり、図21は図20のB-B'線における断面図であり、また図22は図21の拡大図である。これらの図に示す発光装置は、蛍光体層付き発光装置610をパッケージ等の支持体611の金属基体615上に設けられた凹部612の底面に、Agペースト等の接着剤にて固定している。さらに、露出させたリード電極613を、導電性ワイヤ614にてサブマウント用基板601に設けた導電性パターンと接続する。

20 以上説明した発光装置においては、被覆材料によりコーティングもしくは被覆された蛍光体を用いてもよい。上述した酸化水酸化物を主体とする無機バインダとフィラーにより構成される発光層を備える発光装置は、発光装置の構成を限定しない。例えば上記のような発光素子を下向きに実装してサファイア基板等の上に発光層を形成する例の他、高圧水銀ランプの管表面に発光層を形成する例等にも適用可能である。

実施例1～29

以下、本発明の実施例について説明する。まず、アルミナゾル、イットリウムゾルを用いて蛍光体スラリーを調合し、蛍光体／ゾルスラリーを作成する。

（実施例1）

30 市販品アルミナゾル（日産化学製A1520）を10g、100mlピーカにとり、エタノールをアルミナゾルに対して50重量%添加し混合した。そこに蛍光物質YAG10g添加し十分攪拌、混合し蛍光体／ゾルのスラリーを得た。

（実施例2）

35 市販品アルミナゾル（日産化学製A1200）を10g、100mlピーカにとり、エタノールをアルミナゾルに対して70重量%添加し混合した。そこに蛍光物質YAG10g添加し十分攪拌、混合し蛍光体／ゾルのスラリーを得た。

（実施例3）

40 市販品アルミナゾル（触媒化成製カタロイドAS3）を10g、100mlピーカにとり、エタノールをアルミナゾルに対して50重量%添加し混合した。そこに蛍光物質YAG10g添加し十分攪拌、混合し蛍光体／ゾルのスラリーを得た。

（実施例4）

45 市販品酸化イットリウムゾル（多木化学製酸化イットリウムゾル）を10g、100mlピーカにとり、エタノールをイットリアゾルに対して50重量%添加し混合した。そこに蛍光物質YAG10g添加し十分攪拌、混合し蛍光体／ゾルのスラリーを得た。

（実施例5）

50 市販品アルミナゾル（日産化学製A1520）を10g、100mlピーカにとり、エタノールをアルミナゾルに対して50重量%添加し混合した。そこに蛍光物質SAEを10g添加し十分攪拌、混合し蛍光体／ゾルのスラリーを得た。

(実施例 6)

市販品アルミナゾル（日産化学製、A1200）を10g、100mlピーカにとり、エタノールをアルミナゾルに対して70重量%添加し混合した。そこに蛍光物質SAEを10g添加し十分攪拌、混合し蛍光体／ゾルのスラリーを得た。

(実施例 7)

市販品アルミナゾル（触媒化成製、カタロイドAS3）を10g、100mlピーカにとり、エタノールをアルミナゾルに対して50重量%添加し混合した。そこに蛍光物質SAEを10g添加し十分攪拌、混合し蛍光体／ゾルのスラリーを得た。

(実施例 8)

市販品イットリアゾル（多木化学製、酸化イットリウムゾル）を10g、100mlピーカにとり、エタノールをイットリアゾルに対して70重量%添加し混合した。そこに蛍光物質SAEを10g添加し十分攪拌、混合し蛍光体／ゾルのスラリーを得た。

(実施例 9)

市販品アルミナゾル（日産化学製、A1200）を10g、100mlピーカにとり、エタノールをアルミナゾルに対して50重量%添加し混合した。そこに蛍光物質BAMを10g添加し十分攪拌、混合し蛍光体／ゾルのスラリーを得た。

(実施例 10)

市販品イットリアゾル（多木化学製、酸化イットリウムゾル）を10g、100mlピーカにとり、エタノールをイットリアゾルに対して50重量%添加し混合した。そこに蛍光物質CCA-1を10g添加し十分攪拌、混合し蛍光体／ゾルのスラリーを得た。

(実施例 11)

市販品イットリアゾル（多木化学製、酸化イットリウムゾル）を10g、100mlピーカにとり、エタノールをイットリアゾルに対して50重量%添加し混合した。そこに蛍光物質CCA-2を10g添加し十分攪拌、混合し蛍光体／ゾルのスラリーを得た。

(実施例 12)

市販品イットリアゾル（多木化学製、酸化イットリウムゾル）を10g、100mlピーカにとり、エタノールをイットリアゾルに対して50重量%添加し混合した。そこに蛍光物質CCBEを10g添加し十分攪拌、混合し蛍光体／ゾルのスラリーを得た。

(実施例 13)

市販品イットリアゾル（多木化学製、酸化イットリウムゾル）を10g、100mlピーカにとり、エタノールをイットリアゾルに対して50重量%添加し混合した。そこに蛍光物質SAEを10g添加し十分攪拌、混合し蛍光体／ゾルのスラリーを得た。

(実施例 14)

市販品イットリアゾル（多木化学製、酸化イットリウムゾル）を10g、100mlピーカにとり、エタノールをイットリアゾルに対して50重量%添加し混合した。そこに蛍光物質CESNを10g添加し十分攪拌、混合し蛍光体／ゾルのスラリーを得た。

さらに、以下に実施例15～23として、様々な条件でLEDを作製する例を示す。

(実施例 15-1)

市販品イットリアゾル（多木化学製、酸化イットリウムゾル）を100mlピーカにとり、エタノールをイットリアゾルに対して50重量%添加し混合する。

そこに蛍光物質YAGを所定の割合で添加し十分攪拌、混合し蛍光体／ゾルのスラリーを得る。これにより、波長460nmの半導体発光素子と組み合わせ、白色光を発するLEDを得る。

(実施例15-2)

5 市販品アルミナゾル（日産化学製、アルミナゾル200）を100mlビーカーにとり、エタノールをアルミナゾルに対して50重量%添加し混合する。そこに蛍光物質YAGを所定の割合で添加し十分攪拌、混合し蛍光体／ゾルのスラリーを得る。これを波長460nmの半導体発光素子と組み合わせ、白色光を発するLEDを作製する。

10 (実施例16)

市販品イットリアゾル（多木化学製、酸化イットリウムゾル）を100mlビーカーにとり、エタノールをイットリアゾルに対して50重量%添加し混合する。そこに蛍光物質YAGとユーロピウム付括カルシウムシリコンナイトライドを所定の割合で添加し十分攪拌、混合し蛍光体／ゾルのスラリーを得る。これを波長460nmの半導体発光素子と組み合わせ、電球色光を発するLEDを作製する。

(実施例17-1)

市販品アルミナゾル（日産化学製、アルミナゾル200）を100mlビーカーにとり、エタノールをアルミナゾルに対して50重量%添加し混合する。そこに蛍光物質YAGとユーロピウム、マンガン付括カルシウムクロロアパタイトを所定の割合で添加し十分攪拌、混合し蛍光体／ゾルのスラリーを得る。これを波長400nmの半導体発光素子と組み合わせ、白色光を発するLEDを作製する。

(実施例17-2)

市販品イットリアゾル（多木化学製、酸化イットリウムゾル）を100mlビーカーにとり、エタノールをイットリアゾルに対して50重量%添加し混合する。そこに蛍光物質YAGとユーロピウム、マンガン付括カルシウムクロロアパタイトを所定の割合で添加し十分攪拌、混合し蛍光体／ゾルのスラリーを得る。これを波長400nmの半導体発光素子と組み合わせ、白色光を発するLEDを作製する。

30 (実施例18)

市販品イットリアゾル（多木化学製、酸化イットリウムゾル）を100mlビーカーにとり、エタノールをイットリアゾルに対して50重量%添加し混合する。そこに蛍光物質YAGとユーロピウム、マンガン付括カルシウムクロロアパタイト、ユーロピウム付括カルシウムシリコンナイトライドを所定の割合で添加し十分攪拌、混合し蛍光体／ゾルのスラリーを得る。これを波長400nmの半導体発光素子と組み合わせ、電球色光を発するLEDを作製する。

(実施例19)

市販品アルミナゾル（日産化学製、アルミナゾル200）を100mlビーカーにとり、エタノールをアルミナゾルに対して50重量%添加し混合する。そこに蛍光物質ユーロピウム付括カルシウムクロロアパタイト、ユーロピウム、マンガン付括バリウムマグネシウムアルミネート、ユーロピウム付括ストロンチウムシリコンナイトライドを所定の割合で添加し十分攪拌、混合し蛍光体／ゾルのスラリーを得る。これを波長400nmの半導体発光素子と組み合わせ、白色光を発するLEDを作製する。

45 (実施例20)

市販品アルミナゾル（日産化学製、アルミナゾル200）を100mlビーカーにとり、エタノールをアルミナゾルに対して50重量%添加し混合する。そこに蛍光物質ユーロピウム付括ストロンチウムアルミネートを所定の割合で添加し十分攪拌、混合し蛍光体／ゾルのスラリーを得る。これを波長365nmの半導体発光素子と組み合わせ、信号用青緑色光を発するLEDを作製する。

(実施例 2 1)

市販品アルミナゾル（日産化学製、アルミナゾル 200）を 100ml ビーカーにとり、エタノールをアルミナゾルに対して 50 重量% 添加し混合する。そこに
5 蛍光物質ユーロピウム付括バリウムシリコンナイトライドを所定の割合で添加し
十分攪拌、混合し蛍光体／ゾルのスラリーを得る。これを波長 365 nm の半導
体発光素子と組み合わせ、信号用黄色光を発する LED を作製する。

(実施例 2 2)

市販品イットリアゾル（多木化学製、酸化イットリウムゾル）を 100ml ビ
10 ーカーにとり、エタノールをイットリアゾルに対して 50 重量% 添加し混合する。
そこに蛍光物質 YAG とユーロピウム付括バリウムマグネシウムアルミネート、
ユーロピウム付括カルシウムストロンチウムシリコンナイトライドを所定の割合
で添加し十分攪拌、混合し蛍光体／ゾルのスラリーを得る。これを波長 365 n
m の半導体発光素子と組み合わせ、電球色光を発する LED を作製する。

(実施例 2 3)

市販品イットリアゾル（多木化学製、酸化イットリウムゾル）を 100ml ビ
15 ーカーにとり、エタノールをイットリアゾルに対して 50 重量% 添加し混合する。
そこに蛍光物質ユーロピウム付括カルシウムクロロアパタイトとユーロピウム、
マンガン付括バリウムマグネシウムアルミネート、ユーロピウム付括カルシウム
20 シリコンナイトライドを所定の割合で添加し十分攪拌、混合し蛍光体／ゾルのス
ラリーを得る。これを波長 365 nm の半導体発光素子と組み合わせ、白色光を
発する LED を作製する。

上記実施例 15-1 から 23 に係る蛍光体、バインダ及び LED の組み合わせ
の例を表 1 に示す。また発光色を図 23 の色度図上に示す。これらの実施例に係
る LED は実施例 15-1、15-2 が白色、実施例 16 が電球色、実施例 17
25 -1、17-2、が高演色白色、実施例 18、22 が電球色、実施例 19、23
が三波長白色、実施例 20 が信号用青緑色、実施例 21 が信号用黄色の発光色を
それぞれ示す。

[表 1]

	実施例	バインダ	蛍光体	LED (nm)	色調	
					x	y
5	実施例 15-1	イットリア	①YAG	460	0.283	0.305
	実施例 15-2	アルミナ				
	実施例 16	イットリア	①YAG ②ユーロピウム付括 カルシウムシリコンナイトライド	460	0.439	0.419
10	実施例 17-1	アルミナ	①YAG ②ユーロピウム、マンガン付括 カルシウムクロロアパタイト	400	0.330	0.328
	実施例 17-2	イットリア				
15	実施例 18	イットリア	①YAG ②ユーロピウム、マンガン付括 カルシウムクロロアパタイト ③ユーロピウム付括 カルシウムシリコンナイトライド	400	0.430	0.420
20	実施例 19	アルミナ	①ユーロピウム付括カルシウムクロロアパタイト ②ユーロピウム、マンガン付括 バリウムマグネシウムアルミネート ③ユーロピウム付括 ストロンチウムシリコンナイトライド	400	0.330	0.335
	実施例 20	アルミナ	①ユーロピウム付括ストロンチウムアルミネート	365	0.150	0.420
25	実施例 21	アルミナ	①ユーロピウム付括バリウムシリコンナイトライド	365	0.586	0.409
	実施例 22	イットリア	①YAG ②ユーロピウム付括カルシウムストロンチウム シリコンナイトライド ③ユーロピウム付括 バリウムマグネシウムアルミネート	365	0.449	0.407
30	実施例 23	イットリア	①ユーロピウム付括カルシウムクロロアパタイト ②ユーロピウム、マンガン付括 バリウムマグネシウムアルミネート ③ユーロピウム付括 カルシウムシリコンナイトライド	365	0.332	0.331
35						

さらに、本発明の好ましい実施例として、高出力の発光素子を作製することもできる。高出力の発光素子は、例えば照明用途などに適している。以下の表 2 に、実用上好ましい特性の LED を作製するための蛍光体、バインダ及び LED の組み合わせの例を実施例 24～実施例 29 として示す。これらの実施例に係る LED は、実施例 24 が白色、実施例 25、26、27 が電球色、実施例 28、29 が三波長白色となり、それぞれの発光色（色調）を示す。

また実施例 19、実施例 23 で使用した三波長白色の蛍光体スペクトルデータを図 24 および図 25 に示す。図 24 は実施例 23 で使用した波長 365 nm の LED で励起させたスペクトルを、図 25 は実施例 19 で使用した波長 400 nm の LED で励起させたスペクトルをそれぞれ示している。

[表 2]

実施例	バインダ	蛍光体	LED (nm)	色調	
				x	y
実施例 2 4	イットリア/ アルミナ複合系	①セリウム付括イットリウムアルミニウムガーネット	460	0.283	0.305
実施例 2 5	イットリア	①セリウム付括イットリウムアルミニウムガリウムガーネット ②ユーロピウム付括 カルシウムシリコンナイトライド	460	0.439	0.419
実施例 2 6	イットリア/ アルミナ複合系	①セリウム付括イットリウムガドリニウムアルミニウムガーネット ②ユーロピウム付括 ストロンチウムシリコンナイトライド	460	0.440	0.420
実施例 2 7	イットリア	①セリウム付括イットリウムアルミニウムガーネット ②ユーロピウム付括 カルシウムクロロボレート ③ユーロピウム付括 ストロンチウムシリコンナイトライド	400	0.430	0.420
実施例 2 8	イットリア	①ユーロピウム付括 カルシウムクロロアパタイト ②ユーロピウム、マンガン付括 バリウムマグネシウムアルミネート ③ユーロピウム付括 ストロンチウムシリコンナイトライド	365	0.335	0.325
実施例 2 9	イットリア	①ユーロピウム付括 カルシウムプロモアパタイト ②ユーロピウム、マンガン付括 バリウムマグネシウムアルミネート ③ユーロピウム付括 カルシウムシリコンナイトライド	365	0.331	0.332

(比較例 1)

比較例 1 として、シリカゾルを使ったサンプルを作成して比較データを得た。市販品シリカゾル（コルコート製、HAS 10）を 10 g、100 ml ビーカにとり、そこに蛍光物質として CESN を 10 g 添加し、十分攪拌、混合して蛍光体／ゾルのスラリーを得た。

(比較例 2)

比較例 2 として、蛍光体を使用しないサンプルを作成して比較データを得た。ここでは 400 nm LED のみを使用した。

(蛍光体層の形成)

以上のようにして得られた実施例 1～14 の蛍光体／ゾルスラリーを用いて、蛍光体層を形成する方法を以下に示す。まず実施例 1～5 の蛍光体／ゾルスラリーを、それぞれスプレー装置（ノードゾン製）のシリンダーに充填した。スプレーノズル下方には、発光素子として波長 400 nm の LED（9 ｾﾞｯｽﾑﾊﾟｯｹｰｼﾞ、0.35 mm チップ）をセットする。ここで LED チップ上にのみ蛍光体／ゾルスラリーを塗布するため、予め LED チップにマスクをしておく。さらに LED チップ下方から、ホットプレートにて約 90℃ に加熱しておく。スプレー成形後、蛍光体は混合しているゾルにより LED チップ上に接着され、発光層が

形成できた。

次に、硬化を十分にするために窒素雰囲気下、240℃、30minにて本硬化を行った。最後に、グローボックス中にてLEDチップを窒素気密封止によりキャッピングし、蛍光体を含む発光層を備えるLEDを得た。

実施例として使用した蛍光体の一覧を表3に示す。

[表3]

略称	正式名称	組成	平均 粒径 (μm)	中心 粒径 (μm)	発光色 (400nm 励起)
YAG	セリウム付括イットリウム・ アルミニウムガーネット	$(\text{Y}_{0.79}\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.01})_3$ Al_5O_{12}	3.8	6.4	黄色
SAE	ユーロピウム付括 ストロンチウムアルミネート	$(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$	9	14	青緑
CCA-1	ユーロピウム付括 カルシウムクロロアパタイト	$(\text{Ca}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})(\text{PO}_4)_3$ Cl	15.9	18	青
CCA-2	ユーロピウム、マンガン付括 カルシウムクロロアパタイト	$(\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}_{0.05}\text{Mn}_{0.01})$ $(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	22	25	青
CCBE	ユーロピウム付括 カルシウムクロロボレート	$(\text{Ca}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$	12	19.1	青
BAM	ユーロピウム付括バリウム マグネシウムアルミネート	$(\text{Ba}_{0.45}\text{Eu}_{0.25}\text{Sr}_{0.3}) \cdot$ $\text{MgO}_5\text{Al}_2\text{O}_3$	3.9	8.7	青
CESN	ユーロピウム付括 カルシウムシリコンナイトライド	$(\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})_2\text{Si}_5\text{N}_8$	4.7	7.5	赤～オ レンジ

(耐久試験)

次に、作成された発光装置の信頼性を確認する耐久試験を行った。耐久試験は、波長400nm、出力14.5mW、一辺の大きさが350 μm のLEDチップを使用し、常温にて60mAで点灯させ、耐久性を確認した。このとき、発光装置の発光層に投入される光照射密度は、チップの側面から光の半分が出力されていると仮定すると、約86.3W/cm²である。またジャンクション温度が約80℃であり、パッケージ全体の熱抵抗値は230℃/Wであった。太陽光の光照射密度が14時の東京において約0.1W/cm²であるから、太陽光の約863倍のエネルギー密度の光が照射されている計算になる。この耐久試験の結果を図26～図28に示す。

図26は、YAG系蛍光体を使った実施例1～4の耐久試験結果である。上記で調整した蛍光体/ゾルの内、実施例1～4の蛍光体/ゾル調製を塗布した蛍光体層については、点灯試験投入前と1000時間経過後の出力を比較したところ、出力劣化は全く見られなかった。一方、比較例1としてシリカゾルを使った蛍光体のLEDは徐々に出力が低下し、1000時間経過後の出力は85%に低下した。なお各図において、比較例2は400nmLEDのみで蛍光体を塗布していないため、当然ながら劣化は確認できなかった。

図27は、ストロンチウムアルミネート蛍光体を使った実施例5～8の耐久試験結果を示す。実施例5～8の蛍光体/ゾル調製を塗布した蛍光体/LEDの1000時間後の出力では、図27に示すように、実施例5が88%、実施例6が89%、実施例7が92%、実施例8が93%となった。この中で実施例5の蛍光体/ゾル調製を塗布した蛍光体/LEDでは、図27に示すように蛍光体層の

劣化による出力低下は、300時間までは進行し88%まで低下したが、それ以降の低下は見られず、1000時間でも88%の出力を維持していた。

さらに図28に、イットリアゾルでRGBの各蛍光体を含む発光層を形成したLEDを組み合わせた三波長白色に係る実施例9~12の耐久試験結果を、同じく図29に実施例13、図30に実施例14の耐久試験結果をそれぞれ示す。これらの実施例では、蛍光体/ゾル調製を塗布した蛍光体/LEDの1000時間後の出力は、図28に示すように、実施例9が94%、実施例10が88%、実施例11が94%、実施例12が94%、また図29に示す実施例13で94%、図30に示す実施例14で96%となった。なお図29の実施例13の蛍光体/ゾル調製を塗布した蛍光体/LEDの1000時間後の出力は94%を維持した。

このように、上記実施例で作成した蛍光体/ゾル調製では、シリカゾル等を使った従来の蛍光体に比べて、極めて高い耐久性が得られていることが判明した。特に410nm以下の波長域で使用される発光膜や発光層として有効であることが確認された。また、紫外線を発光する半導体発光素子を発光素子として利用する場合はさらに条件が厳しくなるため、上記実施の形態で利用した無機バインダが有効である。一方、従来の発光層に樹脂を用いたLEDやシリカゲルを用いた蛍光体では、波長が比較的長い520nm程度でも劣化が生じていたため、上記実施の形態に係る無機バインダを利用することによって、長時間使用でも安定した信頼性の高い発光装置を実現することができる。また半導体発光素子と素子に密着形成される蛍光体との組み合わせや、投入電力量の大きい発光素子において、上記実施の形態を効果的に利用できる。投入電力が大きい発光装置では発光層に加えられる発熱量、光照射密度等のエネルギーが大きいいため、従来の樹脂バインダやシリカゲルでは特に劣化が早い。これに対して上述したように、本実施の形態では長時間使用においても劣化が殆ど見られず、高い出力を維持して信頼性の高い発光装置が実現される。

実施の形態6

次に、本発明の実施の形態6に係る発光装置を、図31~32に基づいて説明する。図31は、実施の形態6に係る発光装置を示す概略平面図を、図32(a)は実施の形態6に係る発光装置を示す概略断面図を、図32(b)は基体の凹部を拡大した概略断面図を、それぞれ示す。本発明の実施の形態6に係る発光装置1は、発光素子60と、該発光素子60が載置された基体20と、該基体20に形成された蓋体26と、を有する。発光素子60が載置されている側を主面とし、その裏面を、背面と呼ぶ。

基体20は金属からなり、中央部に凹部20aを有する。また、凹部20aの周囲であるベース部は、厚さ方向に貫通された貫通孔を2つ有し、それぞれの貫通孔は前記凹部20aを挟んで対向している。この貫通孔内には、絶縁部材23である硬質ガラスを介して、金属製の正及び負のリード電極22がそれぞれ挿入されている。また、基体20の主面側は、透光性の窓部25と金属部からなるリッド24とを有する蓋体26を有し、金属製のリッド24と金属製の基体20との接触面を溶接する。基体20と蓋体26との溶接により、この発光素子60は、気密封止されている。気密封止は、窒素ガスなどの不活性ガスが用いられている。凹部20a内に収納される発光素子60は、青色光又は紫外線を発光する発光素子であり、発光素子60は、基体20の凹部20a内に接着されている。この接着剤の一例としては、エチルシリケートの加水分解溶液を乾燥焼成して得られるものを用いることができる。基体20の凹部20a内に載置された発光素子60は、蛍光体が含有された無機バインダ30で被覆されている。この無機バインダ30の表面は、樹脂40で被覆されている。

発光装置601において、特定の金属元素においては結晶性を高めずとも、ゲル状態で光取り出し効率の低下を招くことがなく、無機バインダ30に樹脂40を含

浸させることで、光取り出し効率の高い発光装置を提供することができる。特に、ゾルーゲル反応過程において価数変化せず、酸化状態の安定したAlやY元素等の酸化水酸化物のゲルを使用すると、被膜にゲル状態部分があっても、さらに樹脂を含浸させたで発光膜を形成することによって、ゾルーゲル反応を継続することなく短時間、低エネルギーで容易に光取り出し効率の高い被膜を得ることができる。

また、酸化水酸化物のゲルで無機バインダ30を構成することで、形成される被膜の品質を高めることができる。酸化水酸化物を含有する無機バインダ部材は、粒子状物質がゾルーゲル法により集合されて、架橋構造、網目体構造、又はポリマー構造を形成した多孔質体となる。酸化水酸化物の粒子集合の骨格構造が隙間を有した網目体構造であると、多孔性の構造体となるので、被膜の柔軟性が向上される。また無機バインダ30の成膜時においては、蛍光体粒子等のフィラー部材を担持し、被膜の対象が複雑な形状であってもこれに応じて成膜でき、固着性に富む被膜を得ることができる。さらに、酸化水酸化物であることにより、熱や光に対して安定で変質しない膜を得ることができる。

従来の発光装置に形成された被膜は、発光素子からの光に晒されるため発光装置の使用によって劣化する。この劣化の原因は、発光素子からの光出力と、発熱のいずれか又は両者に起因する反応が生じるためと考えられる。従って、光エネルギーの高い紫外線を、発熱および熱抵抗値の大きい大型の素子に利用する場合は劣化し易くなる。これに対し後述のように、本発明の実施例を作成して耐久試験を行った結果、極めて高い耐性を備えることを確認した。本発明の実施の形態6に係る発光装置は、以下の構成を有する。以下、図面を参照しながら本実施の形態の構成部材について詳述する。

(無機バインダ)

無機バインダ30は、基体20に設けられた発光素子60を被覆している。無機バインダ30は、ゾル状態のものを基体20の凹部20a内にポッティング、流し込み、スプレー噴霧等を施して、発光素子60の表面及び凹部20aを被覆する。該無機バインダ30には、蛍光体50が含有されている。

無機バインダ30は、スプレーコーティング、またはポッティング、スクリーン印刷等した後、ゲル化して硬化させる。この硬化により、無機バインダ30中に空隙31が生じる。この空隙により、無機バインダ30がもろくなり、割れや欠けを生じる。

無機バインダ30は、モールド部材とは別にマウント・リードのカップ内や基体の開口部内等に設けられるものであり、発光素子60の発光を変換する蛍光体や蛍光体を結着する材料等を含む層である。無機バインダ30層は、発光素子60の上面、側面に設ける無機バインダ30層の厚みと、凹部20aの内面に設ける無機バインダ30層の厚みとが、ほぼ等しい。また、無機バインダ30は発光素子60の角の部分でも途切れることがなく、連続した層である。

基体20やワイヤー21などによる反射により、発光素子60から放出される高エネルギー光等が無機バインダ30中で高密度になる。さらに、蛍光体50によっても反射散乱され無機バインダ30が高密度の高エネルギー光に曝される場合がある。そのため、発光強度が強く高エネルギー光が発光可能な窒化物系半導体を発光素子60として利用した場合は、それらの高エネルギー光に対して耐光性のあるAl、Y、Gd、Lu、Sc、Ga、In、Bのいずれかの金属元素を含む酸化水酸化物を無機バインダ30として利用することが好ましい。

無機バインダ30の具体的主材料の一つとしては、Al(OH)₃、Y(OH)₃等の透光性無機部材に蛍光体を含有させたものが好適に用いられる。これらの透光性無機部材により蛍光体50同士が結着され、さらに蛍光体50は層状に発光素子60や支持体上に堆積され結着される。本実施の形態において、無機バインダ30に使用できる酸化水酸化物は、Al、Y、Gd、Lu、Sc、Ga、In、Bのいずれかの有機金属化合物から生成された酸化水酸化物を主体とする化合物から形成

される。ここで、有機金属化合物とは、酸素原子を介して金属と結合したアルキル基、アリール基を含む。このような有機金属化合物として、例えば金属アルキル、金属アルコキシド、金属ジケトナート、カルボン酸金属塩等が挙げられる。このような有機金属化合物のうち、有機溶剤に対して溶解性の高いものが加水分解後、均一なゾル溶液となりやすい。また、このような有機金属化合物は加水分解等の化学反応を起こしやすいため、容易に飛散し蛍光体50がバインドされてなる無機バインダ30を形成させることが可能である。そのため、有機金属化合物を使う方法は、350℃以上の高温下あるいは静電気のかかっている状態で発光素子60に無機バインダ30を形成させる他の方法とは異なり、発光素子としての性能を低下させることなく容易に発光素子60上に無機バインダ30を形成させることができ、製造歩留まりが向上する。

無機バインダ30は、薄膜状態の層構造を形成していることが好ましい。層構造を形成することにより、無機バインダ30に含有されている蛍光体50が均一に発光させることができるからである。また、薄膜であることから、無機バインダ30に、樹脂40が浸透しやすくすることができる。無機バインダ30層を形成する手段として、ポッティング手段やスプレー噴霧手段などを用いることができる。ただし、無機バインダ30は、薄膜状態以外の形を採ることもできる。

無機バインダ30は、アルミナ、イットリア、シリカ、又はこれらの複合物などを用いることができる。これらは、固形状態よりも水等に分散させて、ゾルゲル状態を形成することにより、種々の形状を形成することができる。また、該無機バインダ30中に蛍光体を均一に分散させることができる。以下、アルミナ、イットリアを無機バインダ30の例として説明するが、これに限定されるものではない。

尚、従来、被膜に、無機系のバインダが使用されていた。この無機系のバインダを用いる場合、特にシリカゲル(SiO_2)を用いた硬化膜を使用する場合は、高出力や紫外線に晒されると、着色劣化し黒化するという問題があった。特に高出力の発光装置においては、高光密度、熱によってシリカバインダ層が劣化し、黒又は黒褐色に着色される。本発明者らが研究した結果、この原因は SiO_2 のシリカが酸素欠損により SiO_x ($x < 2$)を生成することにあると推測される。シリカバインダは、250℃以下の熱硬化温度では、 SiO_2 骨格中に水酸基、有機基が一部残存しているシリカゲルの状態である。このようなシリカゲルの状態中にLEDから高密度の光が入射すると、酸素欠損が起こり、 SiO_2 が SiO_x ($x < 2$)を生成する。このように、Siが酸化還元され易いために、シリカゲルが酸素欠損を生じて着色劣化することが原因と考えられる。着色劣化が生じると、発光素子からの光出力が低下するという問題が生じる。また、無機系のバインダは、空隙を有しているため、割れや欠けが起こりやすく、衝撃に弱いという問題もある。これは、無機系のバインダは、樹脂と異なり、耐衝撃性に乏しいためであると思われる。

(アルミナ)

無定型アルミナ又は微粒子酸化水酸化アルミニウムを水に均一に分散させてなるアルミナゾルをバインダに使用する場合、アルミナゾルが加熱されて硬化し安定なペーマイト構造の酸化水酸化アルミニウムを形成するまでに、擬ペーマイト構造を経る。酸化水酸化アルミニウムのペーマイト結晶構造は AlOOH や $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、酸化水酸化アルミニウムの擬ペーマイト構造は $(\text{AlOOH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ や $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等の化学式でそれぞれ表すことができる。具体的には、中間体として $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{CH}_3\text{COOH} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{HCl} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{HNO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 等の形態をとり、安定なペーマイト構造を形成する。ペーマイト構造をさらに結晶性を高めると、 γ -アルミナ(Al_2O_3)や α -アルミナ(Al_2O_3)となる。このような性質を備えるアルミナゾルをバインダとして用いて発光膜を形成する。

無機バインダ30の具体的な主材料としては、無定形金属酸化物、超微粒子金属酸化水酸化物、超微粒子酸化物等を少量の無機酸、有機酸およびアルカリを安定剤

として、水又は有機溶剤に均一に分散させたゾル溶液が用いられる。無定形金属酸化物、超微粒子金属酸化水酸化物、超微粒子酸化物等を合成する出発原料として、金属アルコラート、金属ジケトナート、金属ハロゲン化合物、又は金属カルボン酸塩、金属アルキル化合物の加水分解物や、これらを混合して加水分解したものが利用
5 できる。また金属水酸化物、金属塩化物、金属硝酸塩、金属酸化物微粒子を、水や有機溶媒、又は水と水溶性有機溶媒の混合溶媒中に均一に分散させたコロイド（ゾル）溶液も用いることができる。これらはアルミノキサンと総称される。アルミノキサンは、 $[AlO]_x$ の繰り返しを持つ骨格である。

金属アルコラートとしては、アルミニウムメトキシド、アルミニウムエトキシ
10 ド、アルミニウム-*n*-プロポキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウム-*n*-ブトキシド、アルミニウム-*sec*-ブトキシド、アルミニウム-*iso*-プロポキシド、アルミニウム-*tert*-ブトキシド、イットリウムメトキシド、イットリウムエトキシド、イットリウム-*n*-プロポキシド、イットリウムイ
15 ソプロポキシド、イットリウム-*n*-ブトキシド、イットリウム-*sec*-ブトキシド、イットリウム-*iso*-プロポキシド、イットリウム-*tert*-ブトキシド等が利用できる。

金属ジケトナートとしては、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、アル
キルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、エチルアセトアセテート
20 アルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムモノアセチルアセトネートビスエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスアセチルアセトネート、イットリウム
15 トリスアセチルアセトネート、イットリウムトリスエチルアセトアセテート等が利用できる。

金属カルボン酸塩としては、酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、2
-エチルヘキサン酸アルミニウム、酢酸イットリウム、プロピオン酸イットリウ
25 ム、2-エチルヘキサン酸イットリウム等が利用できる。

また金属ハロゲン化合物としては、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、ヨウ化
アルミニウム、塩化イットリウム、臭化イットリウム、ヨウ化イットリウム等が利
用できる。

有機溶媒としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*iso*-プロ
30 パノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、テトラ
ヒドロフラン、ジオキサン、アセトン、エチレングリコール、メチルエチルケト
ン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド等が利用できる。

無機バインダ30には、蛍光体50に代えて、若しくは、加えてフィラーや拡散
35 粒子を混入しても良い。さらに、これらの複合材として、塗布基体や発光素子との
線膨張係数を合わせても良い。フィラーは、蛍光体50を混入させて発光させるこ
とはもちろんのこと、硬化時の水分蒸発等の微細な経路を作り、バインダの硬化乾
燥を速める効果がある。また、蛍光体50の発光を拡散させたり、無機バインダ3
0の接着強度や物理的強度を増加させたりする働きもある。なお無機バインダ3
40 層や無機バインダ30膜は、蛍光体を含まない拡散層として使用することもでき
る。またバインダとして使用する複合材には、3価の金属元素以外に複数の価数を
有する元素を少量含有させても良い。さらに本実施の形態においては、バインダ部
材は主要な化合物として酸化水酸化物を包含しておればよく、金属酸化物や金属水
酸化物、およびこれらの結合を一部に含んでいても作用する。

以下、無機バインダ30に含まれる具体的主材料として、アルミナの $AlOOH$
45 を例にとり説明する。

($AlOOH$)

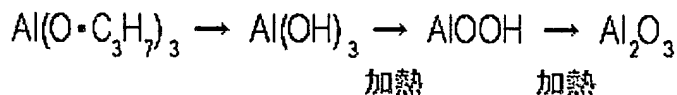
$AlOOH$ により蛍光体50がバインドされてなる無機バインダ30は、アルミ
50 ニウムアルコレート、あるいはアルミニウムアルコキサイドを、有機溶媒中、所定
の割合で加水分解して得られるアルミノキサンゾル又はアルミナゾル溶液中に、蛍

5 光体 50 (粉体) を均一に分散させた塗布液を調整する。その蛍光体 50 が分散されたアルミナゾル溶液を発光素子 60 の全面を覆うようにポッティング、スプレーコーティングあるいはディスペンスなどを行う。その後加熱、硬化させ、 $AlOOH$ 成分より蛍光体同士を固着させ、さらに発光素子 60 の表面に固着させることにより形成することができる。

アルミニウムアルコレート、あるいはアルミニウムアルコキサイドは、塗料の増粘剤、ゲル化剤、硬貨剤、重合触媒、および顔料の分散剤として使用される有機アルミ化合物である。

10 アルミニウムアルコレート、あるいはアルミニウムアルコキサイドの一種であるアルミニウムイソプロポキサイド、アルミニウムエトキサイド、およびアルミニウムブトキサイドは、非常に反応性に富み空気中の水分によって水酸化アルミニウム又はアルキルアルミネートを生成し、ペーマイト構造を持つ酸化水酸化アルミニウムを生成する。例えばアルミニウムイソプロポキサイドは、以下の化学式 8 に示すように、水と容易に反応し、最終的には、酸化水酸化アルミニウムを主成分とし、
15 水酸化アルミニウムあるいは酸化アルミニウム (アルミナ) との架橋構造を有する混合物となる。

[化学式 8]



20 従って、アルミニウムイソプロポキサイドを空気中の水分と反応させた後、加熱により生成する $AlOOH$ にて蛍光体 50 をバインドし、蛍光体 50 を含む $AlOOH$ により蛍光体 50 がバインドされてなる無機バインダ 30 を発光素子 60 の表面上、および発光素子 60 の表面上以外の支持体上に、無機バインダ 30 として形成することができる。

25 以上の $AlOOH$ により蛍光体 50 がバインドされてなる無機バインダ 30 は、Y、Gd、Lu、Sc、Ga、In、B 等他の酸化水酸化物により蛍光体 50 がバインドされてなる無機バインダ 30 と、 $AlOOH$ により蛍光体 50 がバインドされてなる無機バインダ 30 とを組み合わせると同一の発光素子 60 上に二つ以上の層を形成させてもよい。本実施の形態におけるスプレー噴霧手段による無機バインダ 30 の形成方法によれば、二層の膜厚を制御することも可能であるから、同じ形状
30 の無機バインダ 30 を容易に形成させることができる。例えば、同一の発光素子 60 の上に、まず Y_2O_3 による無機バインダ 30 を形成し、その上に Al_2O_3 による無機バインダ 30 を形成する。ここで、蛍光体 50 は二つの層両方に含まれてもよいし、一つの層のみに含まれてもよいし、二つの層両方に含まれなくても構わない。このように構成すると、無機バインダ 30 の屈折率の大小によって光の取り出し効
35 率が高まる等の効果がある。一層からなる無機バインダ 30 を形成した場合は、その無機バインダ 30 と外気あるいは窒化物半導体発光素子との界面に屈折率の急激な変化が生じ、この界面において発光素子 60 から取り出した光の一部の反射が起こり得るため、光の取り出し効率の低下を招きやすい。また、例えば $AlOOH$ と $YOOH$ 等を混合した無機バインダ 30 を形成し、これにより線膨張係数や屈折率
40 を調整しても良い。

このようにして形成された $AlOOH$ により蛍光体 50 がバインドされてなる無機バインダ 30 は、従来のエポキシ樹脂のみで封止する場合と異なり、無機物であるため、紫外線による劣化がエポキシ樹脂に比べて極めて小さく、紫外光を発光する発光素子や高出力のパワー系発光素子等と組み合わせることもできる。

45 (イットリア)

無定型イットリア又は微粒子イットリアを水に均一に分散させてなるイットリアゾルを無機バインダ30に使用する場合、イットリアゾルを加熱して硬化しても、結晶構造の主体は無定型である。酸化水酸化イットリウムは $YOOH \cdot xH_2O$ 、酸化イットリウムは $Y_2O_3 \cdot xH_2O$ 等の化学式でそれぞれ表すことができる。具体的には中間体として $YOOH \cdot xCH_3COOH \cdot yH_2O$ 又は $Y_2O_3 \cdot xCH_3COOH \cdot yH_2O$ の形態を経て、酸化水酸化イットリウムもしくは酸化イットリウムを部分的に含む形となる。イットリアはこのようなゲル状態でも安定な膜を形成する。これは、それぞれの成分が架橋構造を有し、安定化しているためと考えられる。

イットリアはアルミナと比べて結晶構造を形成し難い性質がある。このように結晶性を持たない無定型のアモルファス構造であっても安定な化合物であり、Yは3価のまま価数変化しない。すなわち、酸化還元反応を起こし難く、着色劣化がないという特長がある。

その他については、上記アルミナと同様にして無機バインダ30を形成する。以上のように蛍光体のバインダとして使用するゾルは、市販の無機系接着剤やセラミックバインダ等を利用することもできる。なお、バインダとして利用可能な材質には、アルミナやイットリアのようなAⅠやY元素を含む酸化水酸化物に限られず、他のⅢA族元素やⅢB族元素の酸化水酸化物、酸化物、水酸化物等が利用できる。選択する金属元素は価数変化しないものが望ましい。特に3価で安定な金属元素が好ましい。また、無色、透明であることが望ましい。例えばAⅠやYに加えてGd、Lu、Sc、Ga、In等の金属元素を含む金属化合物が利用でき、好ましくはSc、Luが利用できる。あるいは、これらの元素を複数組み合わせた複合酸化物、複合酸化水酸化物を利用しても良い。アルミニウムやイットリウムのみならず、他のⅢ族元素の酸化水酸化物等を有することで、無機バインダ30層の屈折率等の光学的な機能や、膜の柔軟性、固着性等の膜質といった様々な特性を所望の値に制御することができる。このように本発明の実施の形態で得られる一定価数、好ましくは3価の酸化水酸化物ゲルを有する無機バインダ30は、安定で光取り出し効率の良い無機バインダ30とすることができる。また無機材料で構成することにより、経時変化の少ない安定な無機バインダ層や無機バインダ膜となる。

(樹脂)

樹脂40は、無機バインダ30の表面を被覆している。この被覆は、無機バインダ30層の表面に、樹脂40層を形成している。但し、凹部20aを有する基体20内に樹脂40を充填させて、無機バインダ30を被覆してもよい。そのほか、種々の被覆方法を採用するが、無機バインダ30が樹脂40により、含浸されていればよい。含浸は、無機バインダ30中に、樹脂40を浸して含ませることをいう。

硬化前における樹脂40の粘度が高すぎると、樹脂が流れていかず、均一に被膜を形成することができない。それに対し、硬化前における樹脂40の粘度が低すぎると、凹み部分に樹脂が滞留し、凸部に樹脂が残存しなくなり、均一な被膜を形成することができない。そのため、所定の粘度の樹脂を使用することが好ましい。

樹脂40は、層構造であることが好ましい。層構造とすることにより、発光素子60から放出される光取り出し効率の向上や指向性の制御などを図ることができる。また、発光素子60から発生する熱を樹脂40中に蓄熱せず、外部に放出しやすくすることができる。

樹脂40は、ゲル状であることが好ましい。ゲルにより、熱膨張により発生する応力を緩和することができるため、発光素子60から延びるワイヤー21の切断を防止することができる。また、樹脂40は、オイル状のものでも良い。

無機バインダ30を被覆した樹脂40の表面は、平滑である。無機バインダ30のみを硬化させて、その表面を電子顕微鏡で見ると、粒状の凹凸が多数見られる。このため、該粒状の凹凸に発光素子60からの光が反射して、散乱が生じたりして、光取り出しが抑制される。よって、この無機バインダ30の表面に樹脂40を被覆してやることにより、樹脂40の表面を平滑にすることができる。これによ

り、発光素子60からの光が効率よく外部に放出され、光取り出し効率の向上を図ることができる。また、無機バインダ30の表面が粒状の凹凸が形成されていることから、樹脂40との表面積が大きくなり、樹脂40と無機バインダ30との界面での接着力が増加するなどの効果を有する。

5 樹脂40は、気体含有率が常圧下で3体積%以下である。好ましくは1体積%以下、より好ましくは0.01%以下である。無機バインダ30が持つ空隙31には、空気などの気体が含まれている。この気体は、樹脂40を含浸する際に、外部に放出される。このとき、無機バインダ30の表面に樹脂40を被覆するため、空隙31の気体が樹脂40に溶解する場合もある。該気体が樹脂40に溶解することにより、樹脂40中に気体が含有される。この樹脂40中に含有された気体が、発光素子60の駆動に伴う発熱により、熱膨張する。熱膨張により、樹脂40中に気泡が発生する場合がある。この気泡により、発光素子60から放出された光が反射され、光取り出し効率の低下を生じることがある。よって、樹脂40中に含有される気体量は、できるだけ少量であることが好ましい。

15 樹脂40の材料は、無機バインダ30中を浸透するもので、耐熱性、耐光性、耐候性に優れているものが好ましい。樹脂40は、発光素子60からの発熱が120℃以上と極めて高温となるため、該温度に耐えうる耐熱性の樹脂である必要がある。また、樹脂40は、青色光や紫外線などの発光強度の高い光が照射及び透過するため、耐光性の樹脂である必要がある。一方、吸水性、吸湿性が低い樹脂が好ましい。吸水性、吸湿性の高い樹脂を使用した場合、該樹脂中の水分が発光素子60の発熱により、水蒸気爆発が生じ、発光素子60と無機バインダ30または樹脂40との界面で剥離が生じ、光取り出し効率の低下を招く。よって、吸水性、吸湿性の低い樹脂を用いて、該樹脂40中に水分を含有させない方が好ましい。

25 蛍光体50を固着させた無機バインダ30層に含浸させる有機系樹脂材料として、シリコン樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。樹脂40の材料としては、シリコン樹脂が好ましい。

シリコン樹脂は耐熱性、耐候性、耐光性など化学的に安定な特性を持っている。シリコン樹脂の組成はSi-O-Si骨格を有する。Si-Oのシロキサン結合は結合エネルギーが大きいので、安定であり、また可視から紫外域の光に対して透明性に優れている。よって、樹脂40自身これらの光を吸収しないため劣化しにくいと考えられる。また、シリコン樹脂の表面張力は小さく、粘度の低いものもあり、浸透性が良く、無機バインダ30中の細部まで均一に浸透していく。シリコン樹脂には付加硬化型、UV硬化型、縮合反応型、UVカチオン重合型があるが、付加硬化タイプが好ましい。これは、樹脂中に揮発成分がほとんどなく、熱硬化後の体積収縮がほとんど起こらないことによる。体積収縮が起こらないことから、体積収縮により発生するクラックが生じない。また、樹脂40と無機バインダ30との界面での剥離が起こらない。樹脂40は、揮発成分がほとんど無いので、気密封止した基体で使用する場合でも、発光素子60の発熱に伴う内部圧上昇などによる基体破損の心配がない。樹脂40は、硬化後の樹脂状態は硬質より、軟質のゲル又は硬度の低いラバー状で有ることが好ましい。樹脂40が軟質状態で存在することで、熱、衝撃などによる樹脂40への応力、外部圧力の緩和がされ、樹脂40の柔軟性が上がる。例えば、樹脂40は、成型前又は成型後のいずれかでジアルキルシロキサン骨格を有するシリコン樹脂を用いることができる。シリコン樹脂は、架橋してゲル、ラバー状等の構造を有することになる。特に、樹脂40は、
45 成型前がジメチルシロキサンを主鎖に有することが好ましい。ただし、ジメチルシロキサンに限られず、フェニルメチルシロキサンも使用することができる。

無機バインダ30は完全な酸化物結晶、多結晶とするのではなく、多孔質のゲル状態で保持しておく。特に、リフロー工程などでは熱衝撃による無機バインダ30への応力がかかるため、シリコン樹脂40などを含浸した時、シリコン40と
50 無機バインダ30との熱膨張係数の違いによりクラック、剥離を招く。

多孔質ゲルは架橋構造、網目構造又はポリマー構造を形成しているため熱膨張係数は結晶、多結晶状態に比べ大きく、シリコン樹脂の熱膨張係数に近づけることで、クラック、剥離は起こらない。

5 縮合型の樹脂40を用いての硬化する際、低分子成分の脱離がおこる。このとき、樹脂40の体積収縮が起こり、無機バインダ30に亀裂が発生し、また、無機バインダ30、蛍光体50との接触面の剥離を起こす。

UV硬化型の樹脂40は、UVを吸収する有機官能基が導入されているため、励起光、及び発光した光を樹脂40が吸収してしまうので光取りだしが低下する。

(フィラー)

10 フィラー(図示しない)は充填剤であり、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化イットリウム(イットリア)、酸化ケイ素、炭酸カルシウムや、その他酸化水酸化物等が利用できる。例えば、少なくともAl、Ga、Ti、Ge、P、B、Zr、Yあるいはアルカリ土類金属の群から選択される1種以上の元素を含む無色の酸化水酸化物、あるいは少なくともSi、Al、Ga、Ti、Ge、P、B、Zr、Yあるいはアルカリ土類金属の群から選択される1種以上の元素を含む酸化物より熱伝導率が高いフィラーを有してもよい。このよう
15 なフィラーを加えることにより発光装置601の放熱効果が向上する。このようなフィラーとして、上記無機バインダ30にて接着層を形成し発光素子60をダイボンドする場合のアルミナ、Ag等の金属粉が挙げられる。

20 無機バインダ30のゾルには、蛍光体50と低級アルコールに加えて分散剤を混合しておくことで、硬化時に低級アルコールとの共沸脱水により低温で緻密な被膜を形成することができる。また、無機バインダ30中には、光安定化材料、着色剤や紫外線吸収剤等を含有させてもよい。

25 無機バインダ30はスラリー溶液で形成する。スラリー溶液は無定型金属酸化水酸化物、微粒子金属酸化水酸化物、金属水酸化物を主成分とし、さらに無定形金属酸化物、微粒子金属酸化物を水に均一に分散させたゾル溶液に、蛍光体50とフィラーとを混合して調製する。ゾル溶液中の有効固形成分と蛍光体50の重量比、又はゾル溶液中の有効固形成分と、蛍光体50とフィラー混合物の重量比は、0.05~30とすることが好ましい。例えば、有効固形成分濃度15%のゾル溶液20gに対して蛍光体90gの比率から、有効固形成分濃度15%のゾル溶液600g
30 に対して蛍光体4.5gの間で調整する。

(発光素子)

35 発光素子60は、可視光を発光可能なものに限られず、紫外光を発光可能なものも使用できる。また、発光素子60は、蛍光体50と組み合わせて使用することができる。つまり、発光素子60により発光された光を蛍光体50に照射して、蛍光体50を励起させ、発光素子60と異なる光を放出することができる。発光素子60は、MOCVD法等により基板上にGaAs、InP、GaAlAs、InGaAlP、InN、AlN、GaN、InGaN、AlGaN、InGaAlN等の半導体を発光層として形成させる。半導体の構造としては、MIS接合、PIN接
40 合やPN接合等を有するホモ構造、ヘテロ構造あるいはダブルヘテロ構成のものが挙げられる。半導体層の材料やその混晶度によって発光波長を種々選択することができる。また、半導体活性層を量子効果が生ずる薄膜に形成させた単一量子井戸構造や多重量子井戸構造とすることもできる。好ましくは、蛍光体を効率良く励起できる比較的短波長を効率よく発光可能な窒化物系化合物半導体(一般式 $\text{In}_i\text{Ga}_j\text{Al}_k\text{N}$ 、ただし、 $0 \leq i$ 、 $0 \leq j$ 、 $0 \leq k$ 、 $i + j + k = 1$)である。
45

発光素子60に窒化ガリウム系化合物半導体を使用した場合、半導体基板にはサファイア、スピネル、SiC、Si、ZnO、GaN等の材料が好適に用いられる。結晶性の良い窒化ガリウムを形成させるためにはサファイア基板を用いることがより好ましい。サファイア基板上に半導体膜を成長させる場合、GaN、AlN等のバッファ層を形成しその上にPN接合を有する窒化ガリウム半導体を形成さ
50

5 せることが好ましい。また、サファイア基板上に SiO_2 をマスクとして選択成長させた GaN 単結晶自体を基板として利用することもできる。この場合、各半導体層の形成後 SiO_2 をエッチング除去させることによって発光素子とサファイア基板とを分離させることもできる。窒化ガリウム系化合物半導体は、不純物をドーピングしない状態で n 型導電性を示す。発光効率を向上させる等所望の n 型窒化ガリウム半導体を形成させる場合は、 n 型ドーパントとして Si 、 Ge 、 Se 、 Te 、 C 等を適宜導入することが好ましい。一方、 p 型窒化ガリウム半導体を形成させる場合は、 p 型ドーパントである Zn 、 Mg 、 Be 、 Ca 、 Sr 、 Ba 等をドーピングさせる。

10 窒化ガリウム系化合物半導体は、 p 型ドーパントをドーピングしただけでは p 型化しにくい。そのため p 型ドーパント導入後に、炉による加熱、低速電子線照射やプラズマ照射等によりアニールすることで p 型化させることが好ましい。具体的な発光素子の層構成としては、窒化ガリウム、窒化アルミニウム等を低温で形成させたバッファ層を有するサファイア基板や炭化珪素上に、窒化ガリウム半導体である n 型コンタクト層、窒化アルミニウム・ガリウム半導体である n 型クラッド層、 Zn 及び Si をドーピングさせた窒化インジウムガリウム半導体である活性層、窒化アルミニウム・ガリウム半導体である p 型クラッド層、窒化ガリウム半導体である p 型コンタクト層が積層されたものが好適に挙げられる。発光素子60を形成させるためにはサファイア基板を有する発光素子60の場合、エッチング等により p 型半導体及び n 型半導体の露出面を形成させた後、半導体層上にスパッタリング法や真空蒸着法等を用いて所望の形状の各電極を形成させる。 SiC 基板の場合、基板自体の導電性を利用して一対の電極を形成させることもできる。

20 次に、形成された半導体ウエハー等をダイヤモンド製の刃先を有するブレードが回転するダイシングソーにより直接フルカットするか、又は刃先幅よりも広い幅の溝を切り込んだ後（ハーフカット）、外力によって半導体ウエハーを割る。あるいは、先端のダイヤモンド針が往復直線運動するスクライバーにより半導体ウエハーに極めて細いスクライブライン（経線）を例えば基盤目状に引いた後、外力によってウエハーを割り半導体ウエハーからチップ状にカットする。このようにして窒化物系化合物半導体である発光素子60を形成させることができる。

30 本実施の形態の発光装置601において発光させる場合は、蛍光体との補色等を考慮して発光素子60の主発光波長は350nm以上530nm以下が好ましい。

また、発光素子60は、半導体発光素子の他、真空放電による発光、熱発光からの発光を得るための素子も含む。例えば真空放電による紫外線等も発光素子として使用できる。本発明の実施の形態においては、発光素子として波長が550nm以下、好ましくは460nm以下、更に好ましくは410nm以下の発光素子を利用するが、これに限定されない。特に、後述するように本発明の実施例では耐久性が高いため、出力の高いパワー系発光素子を利用できるという利点がある。

35 発光素子60として、III族窒化物系半導体発光素子を使用する例を説明する。発光素子60は、例えばサファイア基板上に GaN バッファ層を介して、 Si がアンドープ又は Si 濃度が低い第1の n 型 GaN 層、 Si がドーピングされ又は Si 濃度が第1の n 型 GaN 層よりも高い n 型 GaN からなる n 型コンタクト層、アンドープ又は Si 濃度が n 型コンタクト層よりも低い第2の GaN 層、多重量子井戸構造の発光層（ GaN 障壁層/ InGaN 井戸層の量子井戸構造）、 Mg がドーピングされた p 型 GaN からなる p 型 GaN からなる p クラッド層、 Mg がドーピングされた p 型 GaN からなる p 型コンタクト層が順次積層された積層構造を有し、以下のように電極が形成されている。ただ、この構成と異なる発光素子も使用できる。

40 p オーミック電極は、 p 型コンタクト層上のほぼ全面に形成され、その p オーミック電極上の一部に p パッド電極が形成される。

また、 n 電極は、エッチングにより p 型コンタクト層から第1の GaN 層を除去して n 型コンタクト層の一部を露出させ、その露出された部分に形成される。

50 なお、本実施の形態では多重量子井戸構造の発光層を用いたが、本発明はこれに

限定されるものではなく、例えばInGaNを利用した単一量子井戸構造や多重量子井戸構造としてもよいし、Si、ZnがドーピングされたGaNを利用してもよい。

また、発光素子60の発光層は、Inの含有量を変化させることにより、420nm～490nmの範囲において主発光ピークを変更することができる。また、発光波長は、上記範囲に限定されるものではなく、360nm～550nmに発光波長を有しているものを使用することができる。特に、本発明の発光装置を紫外光LED発光装置に適用した場合、励起光の吸収変換効率を高めることができ、透過紫外光を低減することができる。

(蛍光体)

蛍光体50は、発光素子60から放出された可視光や紫外光を、発光素子60と異なる発光波長に変換する。例えば、発光素子60の半導体発光層から発光された光で励起されて発光する。好ましい蛍光体としては、少なくともCeで付活された希土類ガーネット系の蛍光体、例えば、イットリウム・アルミニウム・ガーネット(以下、「YAG」という)系、アルカリ土類窒化珪素蛍光体等のナイトライド系、アルカリ土類酸化窒化珪素蛍光体等のオキシナイトライド系の蛍光体を利用できる。本実施の形態においては、蛍光体50として紫外光により励起されて所定の色の光を発生する蛍光体を用いている。具体的には以下に挙げるものが利用できる。

- (1) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{FCl}:\text{Sb}, \text{Mn}$
- (2) $\text{M}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$ (但し、MはSr、Ca、Ba、Mgから選択される少なくとも一種のアルカリ土類金属を有する。)
- (3) $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$
- (4) $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}, \text{Mn}$
- (5) $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}$
- (6) $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$
- (7) $\text{Mg}_6\text{As}_2\text{O}_{11}:\text{Mn}$
- (8) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$
- (9) $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Cu}$
- (10) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$
- (11) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{ClBr}:\text{Mn}, \text{Eu}$
- (12) $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}$
- (13) $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$
- (14) $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$
- (15) $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$
- (16) $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$
- (17) $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$
- (18) $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$
- (19) $\text{M}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ (但し、MはSr、Ca、Ba、Mgから選択される少なくとも一種のアルカリ土類金属を有する。)

また、上記に加えて黄色領域の発光を行う $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 等で表される希土類アルミン酸塩であるYAG系蛍光体を利用できる。

発光素子60が発光した光と、蛍光体50が発光した光が補色関係等にある場合、それぞれの光を混色させることで白色を発光することができる。白色に発光する発光素子60と蛍光体50との組合せとして、具体的には、発光素子60からの光と、それによって励起され発光する蛍光体50の光がそれぞれ光の3原色(赤色系、緑色系、青色系)に相当する場合や、発光素子60が発光した青色の光と、それによって励起され発光する蛍光体50の黄色の光が挙げられる。特に発光素子60に紫外光を用いる場合は、蛍光体50の発光色のみにより発光色が決定されるため、信号用の青緑色、黄赤色、赤色等やパステルカラー等の各種中間色の発光装置の実現も可能である。

発光装置601の発光色は、蛍光体50と、蛍光体50の結着剤として働く各種樹脂やガラス等の無機バインダ、フィラー等との比率、蛍光体50の沈降時間、蛍光体の形状等を種々調整すること及びLEDチップの発光波長を選択することにより電球色等任意の白色系の色調を提供させることができる。発光装置601の外部には、発光素子60からの光と蛍光体50からの光がモールド部材を効率よく透過することが好ましい。

代表的な蛍光体50としては、銅で付括された硫化カドミ亜鉛やセリウムで付括されたYAG系蛍光体が挙げられる。特に、高輝度且つ長時間の使用時においては $(\text{Re}_{1-x}\text{Sm}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ($0 \leq x < 1$, $0 \leq y \leq 1$, 但し、Reは、Y、Gd、La、Lu、Tb、Prからなる群より選択される少なくとも一種の元素である。)等が好ましい。

$(\text{Re}_{1-x}\text{Sm}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光体は、ガーネット構造のため、熱、光及び水分に強く、励起スペクトルのピークが470nm付近等にさせることができる。また、発光ピークも530nm付近にあり720nmまで裾を引くブロードな発光スペクトルを持たせることができる。

本実施の形態の発光装置601において、蛍光体50は、2種類以上の蛍光体を混合させてもよい。即ち、Al、Ga、Y、La、Lu、Tb、Pr及びGdやSmの含有量が異なる2種類以上の $(\text{Re}_{1-x}\text{Sm}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光体を混合させて、RGBの波長成分を増やすことができる。また、黄～赤色発光を有する窒化物蛍光体等を用いて赤味成分を増し、平均演色評価数Raの高い照明や電球色発光装置等を実現することもできる。具体的には、発光素子の発光波長に合わせてCIEの色度図上の色度点の異なる蛍光体の量を調整し含有させることでその蛍光体間と発光素子で結ばれる色度図上の任意の点を発光させることができる。

このような蛍光体50は、無機バインダ30中に分散させ均一に放出させることができる。無機バインダ30中での蛍光体50は、自重によって沈降したり、浮上したりする。

以上のようにして形成される蛍光体50は、発光装置601の表面上において一層からなる無機バインダ30中に二種類以上存在してもよいし、二層からなる無機バインダ30中にそれぞれ一種類あるいは二種類以上存在してもよい。さらに、樹脂40中に蛍光体50を一種類あるいは二種類以上存在してもよい。このようにすると、異なる蛍光体50からの光の混色による白色光が得られる。この場合、各蛍光体50から発光される光をより良く混色しかつ色ムラを減少させるために、各蛍光体50の平均粒径及び形状は類似していることが好ましい。また、形状による沈降特性を考慮して無機バインダ30を形成させることもできる。沈降特性の影響を受け難い無機バインダ30の形成方法としては、スプレー法、スクリーン印刷法、ポッティング法等が挙げられる。本実施の形態においては、無機バインダは有効固形成分を1～80%有し、1cps～5000cpsまで広範囲な粘度調整が可能で、チキソ性の調整も可能であることから、これら無機バインダの形成方法にも対応できる。フィラーと無機バインダの重量比は、上述の通り0.05～30の範囲とすることが好ましく、またフィラーの配合量、粒径を調整することによって結着力が増す。

本実施の形態において使用される蛍光体は、YAG系蛍光体と、赤色系の光を発光可能な蛍光体、特にアルカリ土類窒化珪素蛍光体等の窒化物蛍光体とを組み合わせたものを使用することもできる。これらのYAG系蛍光体および蛍光体は、混合して無機バインダ中に含有させてもよいし、複数の層から構成される無機バインダ中に別々に含有させてもよい。

以下、それぞれの蛍光体について詳細に説明する。

(YAG系蛍光体)

本実施の形態に用いられるYAG系蛍光体とは、YとAlを含み、かつLu、Sc、La、Gd、Tb、Pr、Eu及びSmから選択された少なくとも一つの元素

と、Ga及びInから選択された一つの元素とを含みセリウムあるいはPr等の希土類元素で付括された蛍光体であり、LEDチップから発光された可視光や紫外線で励起されて発光する蛍光体である。特に本実施の形態において、セリウム、TbあるいはPrで付括され組成の異なる2種類以上のイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光体も利用される。発光層に窒化物系化合物半導体を用いた発光素子から発光した青色系の光と、青色光を吸収させるためポディーカラーが黄色である蛍光体から発光する緑色系及び赤色系の光と、或いは、黄色系の光であってより緑色系及びより赤色系の光を混色表示させると所望の白色系発光色表示を行うことができる。発光装置はこの混色を起こさせるために蛍光体の粉体やバルクをエポキシ樹脂、アクリル樹脂或いはシリコン樹脂等の各種樹脂や本実施の形態に係る無機バインダのような透光性無機物中に含有させることもできる。このように蛍光体が含まれたものは、発光素子からの光が透過する程度に薄く形成させたドット状のものや層状もの等用途に応じて種々用いることができる。蛍光体と透光性無機物との比率や塗布、充填量を種々調整すること及び発光素子の発光波長を選択することにより白色を含め電球色等任意の色調を提供させることができる。

また、2種類以上の蛍光体をそれぞれ発光素子からの入射光に対して順に配置させることによって効率よく発光可能な発光装置とすることができる。即ち、反射部材を有する発光素子上には、長波長側に吸収波長があり長波長に発光可能な蛍光体が含まれた色変換部材、すなわち蛍光体をフィラーとして含む無機バインダと、それよりも長波長側に吸収波長があり、より長波長に発光可能な色変換部材とを積層等させることで反射光を有効利用することができる。

本実施の形態に用いられるセリウムで付括されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光体である緑色系が発光可能なYAG系蛍光体では、ガーネット構造のため、熱、光及び水分に強く、励起吸収スペクトルのピーク波長が420nm～470nm付近にさせることができる。また、発光ピーク波長 λ_p も510nm付近にあり700nm付近まで裾を引くブロードな発光スペクトルを持つ。一方、セリウムで付括されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光体である赤色系が発光可能なYAG系蛍光体でも、ガーネット構造であり熱、光及び水分に強く、励起吸収スペクトルのピーク波長が420nm～470nm付近にさせることができる。また、発光ピーク波長 λ_p が600nm付近にあり750nm付近まで裾を引くブロードな発光スペクトルを持つ。

ガーネット構造を持ったYAG系蛍光体の組成の内、Alの一部をGaで置換することで発光スペクトルが短波長側にシフトし、また組成のYの一部をGd及び/又はLaで置換することで、発光スペクトルが長波長側へシフトする。このように組成を変化することで発光色を連続的に調節することが可能である。したがって、長波長側の強度がGdの組成比で連続的に変えられる等窒化物半導体の青色系発光を利用して白色系発光に変換するための理想条件を備えている。Yの置換が2割未満では、緑色成分が大きく赤色成分が少なくなり、8割以上では、赤み成分が増えるものの輝度が急激に低下する。また、励起吸収スペクトルについても同様に、ガーネット構造を持ったYAG系蛍光体の組成の内、Alの一部をGaで置換することで励起吸収スペクトルが短波長側にシフトし、また組成のYの一部をGd及び/又はLaで置換することで、励起吸収スペクトルが長波長側へシフトする。YAG系蛍光体の励起吸収スペクトルのピーク波長は、発光素子の発光スペクトルのピーク波長より短波長側にあることが好ましい。このように構成すると、発光素子に投入する電流を増加させた場合、励起吸収スペクトルのピーク波長は、発光素子の発光スペクトルのピーク波長にほぼ一致するため、蛍光体の励起効率を低下させることなく、色度ズレの発生を抑えた発光装置を形成することができる。

このような蛍光体は、Y、Gd、Tb、Pr、Ce、La、Lu、Al、Sm及びGaの原料として酸化物、又は高温で容易に酸化物になる化合物を使用し、それらを化学量論比で十分に混合して原料を得る。又は、Y、Gd、Ce、La、L

u、Al、Smの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を稀酸で共沈したものを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウム、酸化ガリウムとを混合して混合原料を得る。これにフラックスとしてフッ化アンモニウム等のフッ化物を適量混合して坩堝に詰め、空气中1350℃～1450℃の温度範囲で2時間～5時間焼成して焼成品を得、次に焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通すことで得ることができる。また、別の実施の形態の蛍光体の製造方法では、蛍光体の原料を混合した混合原料とフラックスからなる混合物を、大気中又は弱還元雰囲気中にて行う第一焼成工程と、還元雰囲気中にて行う第二焼成工程とからなる、二段階で焼成することが好ましい。ここで、弱還元雰囲気とは、混合原料から所望の蛍光体を形成する反応過程において必要な酸素量は少なくとも含むように設定された弱い還元雰囲気のことをいい、この弱還元雰囲気中において所望とする蛍光体の構造形成が完了するまで第一焼成工程を行うことにより、蛍光体の黒変を防止し、かつ光の吸収効率の低下を防止できる。また、第二焼成工程における還元雰囲気とは、弱還元雰囲気より強い還元雰囲気をいう。このように二段階で焼成すると、励起波長の吸収効率の高い蛍光体を得られる。従って、このように形成された蛍光体にて発光装置を形成した場合に、所望とする色調を得るために必要な蛍光体量を減らすことができ、光取り出し効率の高い発光装置を形成することができる。

組成の異なる2種類以上のセリウムで付括されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光体は、混合させて用いても良いし、それぞれ独立して配置させても良い。蛍光体をそれぞれ独立して配置させる場合、発光素子から光をより短波長側で吸収発光しやすい蛍光体、それよりも長波長側で吸収発光しやすい蛍光体の順に配置させることが好ましい。これによって効率よく吸収及び発光させることができる。

(窒化物蛍光体)

本実施の形態に用いられる蛍光体としては、上記セリウムで付括されたイットリウム・アルミニウム・酸化物系蛍光体以外に、黄赤～赤色の発光波長を有するEu又は希土類で付括されたアルカリ土類窒化物系蛍光体が好適に用いられる。この蛍光体は、LEDチップから発光された可視光、紫外線、及びYAG系蛍光体からの発光を吸収することによって励起され発光する。特に本発明の実施の形態に係る蛍光体は、 $Sr-Ca-Si-N:R$ 、 $Ca-Si-N:R$ 、 $Sr-Si-N:R$ 、 $Sr-Ca-Si-O-N:R$ 、 $Ca-Si-O-N:R$ 、 $Sr-Si-O-N:R$ 系シリコンナイトライドである。この蛍光体の基本構成元素は、一般式 $L_xSi_yN_{(2/3X+4/3Y)}:R$ 若しくは $L_xSi_yO_zN_{(2/3X+4/3Y-2/3Z)}:R$ (Lは、Sr、Ca、SrとCaのいずれか。)で表される。一般式中、X及びYは、 $X=2$ 、 $Y=5$ 又は、 $X=1$ 、 $Y=7$ であることが好ましいが、任意のものも使用できる。またRは、Euを必須とする希土類元素であり、Nは窒素、Oは酸素である。具体的には、基本構成元素は、 $(Sr_xCa_{1-x})_2Si_5N_8:Eu$ 、 $Sr_2Si_5N_8:Eu$ 、 $Ca_2Si_5N_8:Eu$ 、 $Sr_xCa_{1-x}Si_7N_{10}:Eu$ 、 $SrSi_7N_{10}:Eu$ 、 $CaSi_7N_{10}:Eu$ で表される蛍光体を使用することが好ましいが、この蛍光体の組成中には、Mg、B、Al、Cu、Mn、Cr及びNiからなる群より選ばれる少なくとも1種以上が含有されていてもよい。但し、本発明は、この実施の形態及び実施例に限定されない。

Lは、Sr、Ca、SrとCaのいずれかである。SrとCaは、所望により配合比を変えることができる。

発光中心には、主として希土類元素であるユウロピウムEuを用いる。ユウロピウムは、主に2価と3価のエネルギー準位を持つ。本実施の形態の蛍光体は、母体のアルカリ土類金属系窒化ケイ素に対して、 Eu^{2+} を付括剤として用いる。また添加物としてMnを用いても良い。

次に、本発明の実施の形態に使用される蛍光体 ($(Sr_xCa_{1-x})_2Si_5N_8:Eu$)

u) の製造方法を説明するが、本製造方法に限定されない。上記蛍光体には、Mn、Oが含有されている。

本発明の実施例において、赤みを帯びた光を発光する蛍光体として、特に窒化物系蛍光体を使用するが、本実施の形態においては、上述したYAG系蛍光体と赤色系の光を発光可能な蛍光体とを備える発光装置とすることも可能である。このよう
5 赤色系の光を発光可能な蛍光体は、波長が250nm~600nmの光によって励起されて発光する蛍光体であり、例えば、 $Y_2O_2S:Eu$ 、 $La_2O_2S:Eu$ 、 $CaS:Eu$ 、 $SrS:Eu$ 、 $ZnS:Mn$ 、 $ZnCdS:Ag$ 、 Al 、 $ZnCdS:Cu$ 、 Al 等が挙げられる。このようにYAG系蛍光体とともに赤色系の光を発光可能な蛍光体を使用することにより発光装置の演色性を向上させることが可能
10 である。

本発明の各実施の形態の発光装置において、蛍光体は、種々の蛍光体を用いることができる。例えば、青色領域の発光を行う $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ で表されるユウロピウム付括バリウムマグネシウムアルミネート系蛍光体、青色領域の発光を行う
15 $(Ca, Sr, Ba)_5(PO_4)_3Cl:Eu$ で表されるユウロピウム付括ハロリン酸カルシウム系蛍光体、青色領域の発光を行う $(Ca, Sr, Ba)_2B_5O_9Cl:Eu$ で表されるユウロピウム付括アルカリ土類クロロボレート系蛍光体、青緑色領域の発光を行う $(Sr, Ca, Ba)Al_2O_4:Eu$ 、又は $(Sr, Ca, Ba)_4Al_{14}O_{25}:Eu$ で表されるユウロピウム付括アルカリ土類アルミネート系
20 蛍光体、緑色領域の発光を行う $(Mg, Ca, Sr, Ba)Si_2O_2N_2:Eu$ で表されるユウロピウム付括アルカリ土類シリコンオキシナイトライド系蛍光体、緑色領域の発光を行う $(Ba, Ca, Sr)_2SiO_4:Eu$ で表されるユウロピウム付括アルカリ土類マグネシウムシリケート系蛍光体、黄色領域の発光を行う $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 等で表される希土類アルミン酸塩であるYAG系
25 蛍光体、赤色領域の発光を行う $(Y, La, Gd, Lu)_2O_2S:Eu$ で表されるユウロピウム付括希土類オキシカルユゲナイト系蛍光体等が挙げられるが、これらに限定されず、前述の蛍光体やその他の蛍光体も本発明の無機バインダで使用する
ことができる。さらに、コーティング劣化対策を施した破断面を有する蛍光体を用いてもよい。

上記蛍光体の例えばユウロピウム付括アルカリ土類クロロボレート系蛍光体、ユウロピウム付括アルカリ土類アルミネート系蛍光体、ユウロピウム付括アルカリ土類シリコンオキシナイトライド系蛍光体、YAG系蛍光体およびユウロピウム付括
30 アルカリ土類シリコンナイトライド系蛍光体等は、B元素を含有させ、結晶性を良好とし、粒径を大きくし、結晶形状を調整することが好ましい。これによって、発光輝度の向上を図ることができる。これらの蛍光体も、本実施の形態に係る蛍光体の
35 フィラーとして有効である。

結晶構造は、例えば、 $Ca_2Si_5N_8$ は単斜晶、 $Sr_2Si_5N_8$ 、 $(Sr_{0.5}Ca_{0.5})_2Sr_5N_8$ は斜方晶、 $Ba_2Si_5N_8$ は単斜晶をとる。

さらに本蛍光体は、その組成中60%以上、好ましくは80%以上が結晶質である。一般的には $x=2$ 、 $y=5$ 又は $x=1$ 、 $y=7$ であることが望ましいが、任意
40 の値が使用できる。

微量の添加物中、B等は発光特性を減ずることなく結晶性を上げることが可能であり、またMn、Cu等も同様な効果を示す。またLa、Pr等も発光特性を改良する効果がある。その他、Mg、Al、Cr、Ni等は残光を短くする効果があり、
45 適宜使用される。その他、本明細書に示されていない元素であっても、10~1000ppm程度ならば、輝度を著しく減ずることなく添加できる。

Rに含まれる希土類元素は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luのうち1種以上が含有されていることが好ましいが、Sc、Sm、Tm、Ybが含有されていてもよい。また上記元素以外にも、B、Mn等は輝度を改善する効果があり、含有されていてもよい。これらの希土類元素は、単体の
50

他、酸化物、イミド、アミド等の状態で原料中に混合する。希土類元素は、主に安定な3価の電子配置を有するが、Yb、Sm等は2価、Ce、Pr、Tb等は4価の電子配置も有する。酸化物の希土類元素を用いた場合、酸素の関与が蛍光体の発光特性に影響を及ぼす。つまり酸素を含有することにより発光輝度の低下を生じる場合もある。ただしMnを用いた場合は、MnとOとのフラックス効果により粒径を大きくし、発光輝度の向上を図ることができる。

発光中心として希土類元素であるユウロピウムEuを好適に用いる。具体的に基本構成元素の例を挙げると、Mn、Bが添加された $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_{0.1}\text{N}_{7.9}:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{O}_{0.1}\text{N}_{7.9}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})_2\text{Si}_5\text{O}_{0.1}\text{N}_{7.9}:\text{Eu}$ 、 $\text{CaSi}_7\text{O}_{0.5}\text{N}_{9.5}:\text{Eu}$ 、さらには希土類が添加された $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_{0.5}\text{N}_{7.9}:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{O}_{0.5}\text{N}_{7.7}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})_2\text{Si}_5\text{O}_{0.1}\text{N}_{7.9}:\text{Eu}$ 等がある。

以上説明した窒化物系蛍光体は、発光素子によって発光された青色光の一部を吸収して黄色から赤色領域の光を発光する。この蛍光体を上記の構成を有する発光装置に使用して、発光素子により発光された青色光と、蛍光体の赤色光とが混色により暖色系の白色に発光する発光装置を提供することができる。特に白色発光装置においては、窒化物系蛍光体と、希土類アルミン酸塩蛍光体であるセリウムで付括されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体が含有されていることが好ましい。前記イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体を含有することにより、所望の色度に調節することができるからである。セリウムで付括されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体は、発光素子により発光された青色光の一部を吸収して黄色領域の光を発光することができる。ここで、発光素子により発光された青色光と、イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体の発色光とが混色により青白い白色に発光することができる。したがって、このイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体と前記窒化物系蛍光体とをバインダと一緒に混合した蛍光体と、発光素子により発光された青色光とを組み合わせることにより暖色系の白色の発光装置を提供することができる。この暖色系の白色の発光装置は、平均演色評価数Raが75~95であり色温度が2000K~8000Kとすることができる。特に好ましいのは、平均演色評価数Raが高く、色温度が色度図における黒体放射の軌跡上に位置する白色の発光装置である。但し、所望の色温度および平均演色評価数の発光装置を提供するため、イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体および蛍光体の配合量や各蛍光体の組成比を、適宜変更することもできる。この暖色系の白色の発光装置は、特に特殊演色評価数R9の改善を図っている。従来の青色発光素子とセリウムで付括されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体との組合せの白色に発光する発光装置は、特殊演色評価数R9が低く、赤み成分が不足していた。そのため特殊演色評価数R9を高めることが解決課題となっていたが、Eu付括アルカリ土類窒化珪素蛍光体をセリウムで付括されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体中に含有することにより、特殊演色評価数R9を40~70まで高めることができる。また電球色を発光するLED発光装置を製作することができる。

(基体)

基体20は、発光素子60を収納する凹部20aと、リード電極22が配置されたベース部とからなり、発光素子60の支持体として働く。前記凹部20aの底面と前記リード電極の底面はほぼ同一面上に位置していることが好ましい。

基体20は、金属製であることが好ましいが、加工性、生産性等から樹脂であってもよい。基体20は、光取り出し面側から見た形状が、略正方形、略矩形、略円形、略楕円形等の種々の形状に形成することができる。発光素子60を載置する部分は、凹部20aが形成されていることが好ましい。凹部20aに発光素子60を収容することにより、発光素子60から放出された光を、凹部20aの開口側に放出することができ、光出力の向上を図ることができるからである。

発光装置601において、熱の放熱性及び小型化を考慮すると、基体20は薄型

で形成されることが好ましい。

発光素子60の数や大きさに合わせて複数の開口部を持った基体20とすることもできる。また、好適には遮光機能を持たせるために黒や灰色等の暗色系に着色させる、或いは基体20の発光観測表面側が暗色系に着色されている。基体20は、
5 発光素子60をさらに外部環境から保護するためにコーティング層に加えて透光性保護体であるモールド部材を設けることもできる。さらに、基体20は、発光素子60からの熱の影響をうけた場合、モールド部材との密着性を考慮して熱膨張率の小さい物が好ましい。

発光素子60と基体20との接着は熱硬化性樹脂等によって行うこともできる。具体的には、エポキシ樹脂、アクリル樹脂やイミド樹脂等が挙げられる。紫外線を含む光を発光する発光素子60を用いた発光装置601を高出力で使用する場合、
10 発光素子60と基体20との接着部分は、発光素子60から放出された紫外線等が封止部材の無機バインダ30やあるいはそれに含まれる蛍光体50等によっても反射され、基体20内においても特に高密度になる。そのため、接着部分の樹脂が紫外線によって劣化し、樹脂の黄変等による発光効率低下や、接着強度の低下による
15 発光装置の寿命の低下等が生じることが考えられる。このような紫外線による接着部分の劣化防止のために、紫外線吸収剤を含有させた樹脂や、より好ましくは本発明による無機物等が使用される。特に、基体に金属材料を使用した場合は、発光素子60と基体20との接着は、本発明による無機物を使用される他、Au-Sn等の共晶はんだ等を使用しても行われる。そのため、接着に樹脂を使用した場合と異なり、紫外線を含む光を発光する発光素子60を用いた発光装置601を高出力で
20 使用した場合でも接着部分は劣化しない。

また、発光素子60を配置固定させると共に基体20内の外部電極と電氣的に接続させるためにはAgペースト、カーボンペースト、ITOペースト、金属バンプ
25 等が好適に用いられる。

(リード電極)

発光装置601は、正及び負のリード電極22を有し、金属基体20のベース部に設けられた貫通孔内に絶縁部材23を介して挿入されている。前記リード電極22の先端部は、前記ベース部の表面から突出しており、且つ前記リード電極22の
30 底面は前記凹部の実装面側底面と略同一平面上に位置している。

(蓋体)

発光装置601は、基体20の主面側に、透光性の窓部25と金属部とからなるリッド24とを有する蓋体26を有する。窓部25は、発光装置601の発光面であり中央部に配置されることが好ましい。

窓部25は、基体20の凹部20aに配置された発光素子60の上面に位置しており、凹部20aの内壁の延長線と交点を有する。発光素子60の端部から発光される光は、凹部20aの側面にて反射散乱され正面方向に取り出される。これらの反射散乱光の存在範囲は、ほぼ凹部20aの側面の延長線内であると考えられる。そこで、上記のように発光面である窓部25の面積を調整することにより、
40 反射散乱光は効率よく窓部25に集光され、高輝度な光を発光することが可能な発光装置601が得られる。

窓部25は、透光性を有する。窓部25中に、蛍光体50を含有させてもよく、また、窓部25に蛍光体50膜を貼り付けてもよい。

窓部25は、ガラス、エポキシ樹脂、ポリプロピレンなど種々のものを使用できるが、耐熱性の観点から、ガラスが好ましい。

蓋体26は、基体20に設けられ、気密封止する。気密封止することで、発光装置601の内部に、水分が侵入してくるのを防止することができる。

(ワイヤー)

ワイヤー21としては、発光素子60の電極とのオーミック性、機械的接続性、
50 電気伝導性及び熱伝導性がよいものが求められる。ワイヤー21として具体的に

は、金、銅、白金、アルミニウム等の金属及びそれらの合金を用いた導電性ワイヤーが挙げられる。このようなワイヤー21は、各発光素子60の電極と、インナー・リード及びマウント・リード等と、をワイヤーボンディング機器によって容易に接続させることができる。

5 (発光装置の製造方法)

次に、発光装置の製造方法について、図31～図35に基づいて説明する。図31は、上述の通り本発明の実施の形態に係る発光装置の概略平面図であり、図32(a)は、同じく発光装置の概略断面図、図32(b)は、基体の凹部を拡大した概略断面図である。さらに図33は、本発明の実施の形態に係る発光装置の製造工程の一部を示す概略図、図34は、実施の形態に係る発光装置の他の製造工程の一部を示す概略図、図35は、実施の形態に係る発光装置のさらに別の製造工程の一部を示す概略図を、それぞれ示す。具体的には、図34はスプレー噴霧手段による無機バインダ30層若しくは樹脂40の形成方法を示す概略図、図35はスクリーン印刷手段による無機バインダ30層若しくは樹脂40の形成方法を、それぞれ示している。以下、これらの図に基づいて発光装置の製造方法を説明する。ただし、以下の工程は一実施の形態であって、これに限定されるものではない。

15 (第一の工程)

基体20に、発光素子60を載置する。基体20は、凹部20aが形成されており、該凹部20aに発光素子60を載置する。発光素子60は、エポキシ樹脂等の接着剤を用いて、ダイボンディングする。発光素子60載置後、発光素子60の電極と、リード電極22とを、ワイヤー21を介して電氣的に接続する。

20 (第二の工程)

発光素子60を、無機バインダ30により被覆する。無機バインダ30は、あらかじめ蛍光体50が含有されていることが好ましい。該蛍光体50は、無機バインダ30中で混合し、均一に分散させておく。無機バインダ30は、ポッティング手段や、スプレー噴霧手段、スクリーン印刷手段、流し込み手段などを採ることができるが、ポッティング手段あるいはスプレー噴霧手段が好ましい。無機バインダ30は、発光素子60の上面及び側面全体を被覆する。さらに、発光素子60が載置されている凹部20aの底面及び側面を被覆する。無機バインダ30は、薄膜の層構造を形成する。無機バインダ30は、硬化させたあと、第三の工程を行うが、硬化させる前に、第三の工程を行い、樹脂40と無機バインダ30とを同時に硬化させることもできる。

例えば、発光素子60を、無機バインダ30によりスクリーン印刷手段を用いて被覆する。発光素子60に対して、ストライプ状、格子状、同心円状、渦巻き状、トライアングル状、ドット状等、所望の形状にパターンを有するスクリーン版97を用意する。サブマウント基板92の上面に配置された導電性部材91の上に、発光素子60をフェイスダウン実装する。このとき、正極と負極とが短絡しないように、サブマウント基板92に所定の溝を設けておく。さらに、発光素子60の各電極間に絶縁性部材94をあらかじめサブマウント基板92側に設けたあと、該サブマウント基板92の上面に発光素子60をバンプ96を介してダイボンディングする。その後、蛍光体含有の無機バインダ材料99を、スキージ98を用いてスクリーン印刷する。これにより、常に一定の厚みを有する無機バインダ30を被覆した発光素子60を形成することができる。その後、パーティング93に沿ってサブマウント基板92を切断する。該工程は、真空中で行うことが好ましいが、不活性ガス雰囲気中で行ってもよい。

45 (第三の工程)

無機バインダ30を、樹脂40により被覆する。樹脂40は、あらかじめ蛍光体50が含有されていてもよい。樹脂40は、ポッティング手段や、スプレー噴霧手段、スクリーン印刷手段、流し込み手段などを採ることができるが、ポッティング手段あるいはスプレー噴霧手段が好ましい。樹脂40は、無機バインダ30の表面

を被覆する。樹脂40は、薄膜の層構造を形成することが好ましい。樹脂40は、無機バインダ30中を浸透させ、無機バインダ30が持つ空隙を樹脂40により埋める。これにより、発光装置601を製造することができる。該工程は、真空中で行うことが好ましいが、不活性ガス雰囲気中で行ってもよい。

5 (ポッティング手段、スプレー噴霧手段)

図33は、本発明の実施の形態に係る発光装置の、製造工程の一部を示す概略図である。ポッティング手段は、公知のポッティング手段を用いることができる。図33(a)において、樹脂40をポッティング手段を用いて無機バインダ30に被覆する方法を説明する。ポッティング装置(図示しない)に取り付けられたポッティングツール66に、塗布する樹脂40を注入しておく。樹脂40は、粘度、濡れ性、無機バインダ30への浸透度、密着性等を考慮して、材質、温度、ポッティング速度などを調整する。ポッティングツール66のノズル67の先端部から、樹脂40のゾルを、目的物である無機バインダ30の上面へ、ポッティングする。このとき、ポッティングする樹脂40がワイヤー21に触れないことが好ましい。

15 図33(b)において、樹脂40は、発光素子60の上面からポッティングされ、そのポッティングされた箇所から、無機バインダ30中に浸透していく。このとき、無機バインダ30が持つ空隙に樹脂40が含浸され、この空隙に存在する気体は、外部に放出しやすい樹脂40の側面側から抜けていく。樹脂40は、ゆっくりと発光素子60の周囲部へと流れていく。このとき、発光素子60の周囲部にある無機バインダ30の空隙に存在する気体を外部に押し出しながら、樹脂40が流れていく。

20 図33(c)において、発光素子60の周囲部から、さらに凹部20a側面側へと這い上がっていく。これは、毛細管現象によるものである。この時も、樹脂40が空隙31中の基体を外部に押し出し、樹脂40中に気体が侵入するのを防止することができる。

25 図33(d)において、無機バインダ30層を被覆した樹脂40層を形成することができる。樹脂40層は、ほぼ均一な膜厚である。また、樹脂40層の表面は、平滑である。

30 樹脂40に代えて無機バインダ30をポッティング手段を用いて無機バインダ30に被覆する方法は、上記とほぼ同様である。

図34は、本発明に係る発光装置の、他の製造工程の一部を示す概略図である。スプレー噴霧手段は、公知のスプレー噴霧手段を用いることができる。塗布液である樹脂40を収納する容器(図示しない)、塗布液の流量を調節するバルブ(図示しない)、塗布液をノズル70に搬送した後ノズル70から容器に搬送する循環ポンプ(図示しない)、及び螺旋状に塗布液を噴出するノズル70が、それぞれ搬送管(図示しない)で結ばれたスプレー装置(図示しない)を用いる。

35 塗布液を収納する容器には攪拌機(図示しない)が取り付けられており、塗布作業中は塗布液を常に攪拌している。容器に収納されている塗布液は、攪拌機によって常に攪拌されており、塗布液に蛍光体が含まれている場合は、塗布液に含まれる蛍光体は溶液中で常に均一に分散している。バルブは、容器から搬送管を通して搬送されてくる塗布液の流量をバルブの開け閉めによって調節する。循環ポンプは、塗布液を容器からバルブおよびコンプレッサーを経由させてノズル70の先端部まで搬送管を通して搬送し、その後、ノズル70から噴出されずに残った塗布液を、搬送管を通して容器まで搬送する。塗布液は、循環ポンプによって容器からバルブを経由してノズルの先端部まで搬送管を通して搬送され、その後搬送管を通して容器まで搬送されているため、常にスプレー装置内を循環している状態にある。従って、塗布液はスプレー装置全体にわたって攪拌、又は循環状態にあるため、塗布液に含まれる蛍光体は、塗布作業中常に均一な分散状態にある。コンプレッサーは、搬送管を介して装置内に設置されており、搬送管を通して搬送される空気を圧縮し、搬送管を通して搬送される塗布液の圧力を調節する。コンプレッサーにより、圧縮空

気および圧力調節された塗布液がそれぞれノズル70に搬送される。ここで圧縮空気の圧力は圧力計によって監視される。以上のようなスプレー装置を使用して、塗布液を高圧のガスと共に高速で噴出させて、発光素子の上面、側面および凹部内面に塗布する。

5 塗布液とガス（本実施の形態では空気）がノズル70を通して螺旋状に噴出される装置を使用する。この装置のノズルの周囲にはガスの噴出口が数箇所設けられており、それらの噴出口から噴出するガスの噴出方向は、塗布される面に対してそれぞれある一定の角度を付けられている。したがって、塗布液の噴出口を中心に回転しているそれらのガス噴出口に同時にガスが送り込まれると、それぞれの噴出口から噴出するガスを集めた全体のガスの流れは、渦巻き状の流れ、螺旋状の流れ、あるいは竜巻における空気の流れを逆さまにしたような流れとなる。また、この装置のノズルの中心には塗布液の噴出口が設けられており、ガスの噴出と同時に塗布液を噴出すると、霧状となった塗布液が、螺旋状の流れ、あるいは竜巻における空気の流れを逆さまにしたようなガスの流れに乗って拡散していく。

10 螺旋状に拡散した噴霧全体の径は、発光素子上方の噴射開始点から発光素子の表面に近づくにつれて大きい。また、発光素子上方の噴射開始点から発光素子の表面に近づくにつれて塗布液からなる噴霧の回転速度が減少している。即ち、霧状の塗布液がノズルから噴出されて空気中で拡散すると、噴射開始点であるノズルの付近では円錐状に噴霧が広がるが、ノズルから離れた所では、円柱状に噴霧が広がる。そこで、本実施例では、発光素子の上面からノズル下端までの距離を調節して円柱状に噴霧が広がった状態の所に発光素子の表面がくるように設置することが好ましい。このとき噴霧は、螺旋状に回転し、かつ速度が弱まっているため、導電性ワイヤの陰になる発光素子表面上にも回り込み、発光素子上面全体だけでなく側面全体にも十分吹き付けられる。これにより、発光素子あるいはノズルを固定した状態で作業を行うことができる。また、円柱状に噴霧が広がった状態の所では噴霧の速度が弱まっているため、噴霧が発光素子の表面に吹き付けられたとき、含まれる蛍光体粒子によって発光素子の表面が衝撃を受けることがない。また、導電性ワイヤの変形や断線がなく歩留まりや作業性が向上する。

20 塗布後の発光装置は、ヒータ上において温度50℃以上500℃以下の加温状態におかれる。このように発光素子を加温状態におく方法として、発光素子をオープン等の加温装置内で加温する方法を使用してもよい。加温により、エタノール、ゾル状態の加水分解溶液に僅かに含まれる水分および溶剤を蒸発させ、かつ、ゾル状態の塗布液から非晶質の $Al(OH)_3$ や $AlOOH$ が得られる。さらに本実施の形態における塗布液は、粘度調節されているため、発光素子の上面、側面および角、さらに支持体表面に吹き付けられた後に吹き付けられた場所から流れ出すことはなく、それらの場所で塗布直後に加温される。これにより、 $AlOOH$ により蛍光体がバインドされてなるコーティング層により発光素子の上面、側面および角の部分を覆うことができる。

30 本実施の形態においては、複数個の基体20が配列した状態で、発光素子60を基体20にそれぞれダイボンドし、発光素子60の電極をリード電極22とワイヤーボンドした後、無機バインダ30で発光素子60を被覆し、樹脂40を無機バインダ30の上方から吹き付ける。所定の場所以外、例えば、凹部20a内面以外に樹脂40が付着するのを防ぐため、マスク80の上方から無機バインダ30の表面上に樹脂40を吹き付ける。マスク80は、基体20の凹部20a外側を完全に覆い、樹脂40が吹き付けられるような大きさの貫通孔が設けられた板であり、金属製マスク、強化プラスチック製マスク等がある。

40 スプレー噴霧手段を用いると、樹脂40が粒状で噴霧されるため、粒同士の隙間から空隙31に存在する気体が外部に放出する。そのため、樹脂40中に熔解する気体量が減り、樹脂40中の気体含有量を減らすことができるからである。

50 実施の形態7

次に、本発明の実施の形態7に係る発光装置について、図36に基づき説明する。図36(a)は、実施の形態7に係る発光装置の基体の凹部を拡大した概略断面図であり、図36(b)はこの発光装置を示す斜視図である。これらの図に示す発光装置は、具体的には砲弾型の発光装置である。発光装置700は、発光素子710と、発光素子710を載置するリードフレーム(基体)720と、発光素子710を被覆する無機バインダ730と、無機バインダ730に含まれる蛍光体750と、無機バインダ730を被覆する樹脂740と、モールド部材760とを備える。また無機バインダ730の硬化により空隙731が生じる。上記と同一の機能を有する場合は、説明を省略する。

砲弾型の発光装置700で構成される発光素子710は、基体となるマウント・リード上部に配置された凹部720aのほぼ中央部にダイボンドして載置される。発光素子710に形成された電極はワイヤー721によってリードフレーム720のマウント・リード720およびインナー・リード720bに導電接続される。蛍光体750は、発光素子710において発光された光の少なくとも一部を吸収すると共に、吸収した光とは異なる波長の光を発光するYAG系蛍光体と、窒化物系蛍光体とを含有する。さらに窒化物系蛍光体はマイクロカプセル等の被覆材料で被覆することができる。この蛍光体750を無機バインダ730中に均一分散させる。蛍光体750を含む無機バインダ730は、発光素子710が載置された凹部に配置される。このように発光素子710および蛍光体750を配置したリードフレーム720が、発光素子710や蛍光体750を外部応力、水分および塵芥等から保護し、また光の取り出し効率を改善する目的でモールド部材760によってモールドされ、発光装置700が構成される。モールド部材により、レンズ等を形成してもよい。

樹脂740は、スプレー噴霧手段、若しくは、ポッティング手段を用いて、無機バインダ730及び発光素子710を被覆している。樹脂740は、リードフレーム720の凹部720a内を充填している。樹脂740の表面を平面にすることにより、指向性を制御し、光取り出し効率の向上を図ることができる。

(モールド部材)

モールド部材760は、発光装置700の使用用途に応じて発光素子710、導電性ワイヤー721、蛍光体750が含有された無機バインダ730層、樹脂740を外部から保護するため、あるいは光取り出し効率を向上させるために設けることができる。モールド部材760は、各種樹脂やガラス等を用いて形成させることができる。モールド部材760の具体的材料としては、主としてエポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂等の耐候性に優れた透明樹脂やガラス等が好適に用いられる。また、モールド部材に拡散剤を含有させることによって発光素子710からの指向性を緩和させ視野角を増やすこともできる。このような、モールド部材760は、樹脂740と同じ材料を用いても良いし異なる材料としても良い。

実施の形態8

さらに本発明の実施の形態8に係る発光装置を、図37に基づいて説明する。図37(a)は、発光装置の基体の凹部を拡大した概略断面図であり、図37(b)はこの発光装置の斜視図を、それぞれ示す。この例においても発光装置は、具体的には砲弾型の発光装置800である。発光装置800は、発光素子810と、発光素子810を載置するリードフレーム(基体)820と、発光素子810を被覆する無機バインダ230と、無機バインダ830に含まれる蛍光体850と、無機バインダ830を被覆する樹脂840、キャップ826とを備える。また無機バインダ830の硬化により空隙831が生じる。さらに電極はワイヤー821によってリードフレーム820と電気接続される。上記実施の形態7と同一の機能を有する場合は、説明を省略する。

発光装置800は、発光素子810が載置されたリードフレーム820をキャッ

プ826で封止している。この封止は、気密封止であることが好ましい。キャップ826の上面は、窓部825が設けられ発光素子810からの光を透過する。リッド824は、窓部825を支持する。

実施の形態9

5 さらにまた本発明の実施の形態9に係る発光装置を図38に基づいて説明する。図38は、発光装置の一部を示す概略断面図である。特に、図35に示すスクリーン印刷手段を用いて無機バインダ30及び樹脂40を被覆した発光素子60付近の概略断面図である。発光素子60をサブマウント基板92上にフェイスダウン実装し、スクリーン印刷手段を用いて発光素子60の表面に無機バインダ30を設ける。その後、発光素子60が載置されたサブマウント基板92を発光装置に取り付け、導電性部材91にワイヤー21をボンディングする。さらに、該無機バインダ30にポッティング手段等を用いて、樹脂40を含浸させる。これにより、無機バインダ30の表面に樹脂40が含浸された発光装置を提供することができる。ただし、樹脂40を無機バインダ30にポッティング等した後に、ワイヤー21をボンディングしてもよい。

実施例30～32

(実施例30及び31)

次に、上記の実施の形態6～9に対応する実施例として、実施例30～32を作成した結果について説明する。実施例30及び31は、砲弾型の発光装置である。図33は、実施例30及び31に係る発光装置の、製造工程の一部を示す概略図である。図34は、実施例30及び31に係る発光装置の、製造工程の一部を示す概略図である。図37(a)は、実施例30及び31の基体の凹部を拡大した概略断面図である。図37(b)は、実施例30及び31に係る発光装置800を示す斜視図である。図42は、比較例3に係る発光装置を示す概略断面図である。

25 実施例30及び31は、以下の構成より成る。発光素子810は、400nmに主発光波長を有する、 $\square 0.35\text{mm}$ 角のダイスを使用した。ワイヤー821は、Auを主成分とするものを用いた。無機バインダ830は、酸化イットリウムゾル（多木化学製酸化イットリウムゾル）を使用した。蛍光体850は、 $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ のYAG蛍光体を使用した。樹脂840は、実施例30が含浸用シリコン樹脂（商品名：KJF816、信越シリコン株式会社製）、実施例31が含浸用シリコン樹脂（商品名：KJF816L、信越シリコン株式会社製）である。実施例30の含浸用シリコン樹脂の基本的物性は、粘度100
30 (mm^2/sec) 、比重（25℃）0.97、揮発分（105℃/3時間）0.5、硬化状態はラバー状膜、硬度（アスカC）60である。実施例31の含浸用シリコン樹脂の基本的物性は、粘度60 (mm^2/sec) 、比重（25℃）0.97、揮発分（105℃/3時間）0.5、硬化状態はラバー状膜、硬度（アスカC）60である。

実施例30及び31は、以下の製造方法により製造した。まず、リードフレーム（基体）820に、発光素子810を載置した。リードフレーム820は、広口の開口部を有する凹部820aが形成されており、該凹部820aの底面に、発光素子810を載置した。発光素子810の基板側を凹部820aの底面に接触するように、ダイボンディングした。発光素子810は、Au-Snなどの共晶はんだ等の接着剤を用いて、ダイボンディングした。発光素子810載置後、発光素子810の電極と、リード電極とを、ワイヤー821を介して電氣的に接続した。

45 次に、蛍光体850を秤量した後、所定量の無機バインダ830に、所定量の蛍光体850を投入し、均一に混合した。詳述すると、酸化イットリウムゾルとYAG蛍光体を各10g、100mlビーカーにとり、エタノールを酸化イットリウムゾルに対して50重量%添加し十分攪拌混合して、蛍光体/ゾルのスラリーを得た。

次に、無機バインダ830を、リードフレーム820に載置した発光素子810
50 上にスプレー噴霧手段を用いて、スプレー噴霧を行い無機バインダ830を固着し

た。無機バインダ830を、スプレー噴霧手段を用いて固着することにより、発光素子810の上面、側面、リードフレーム820の凹部820aの底面、側面とを、ほぼ均一の厚さで無機バインダ830層を形成することができる。所定の場所以外に無機バインダ830が固着しないように、マスク80を設け、スプレー噴霧した。無機バインダ830をスプレー噴霧して固着した後、約240℃、30分間、熱硬化を行った。

次に、無機バインダ830層の表面に、ポッティングツールを用いて樹脂840をポッティングした。樹脂840のポッティングは、発光素子810のほぼ真上かつ無機バインダ830層のほぼ中央部に滴下した。その樹脂840は、無機バインダ830層の表面中央部から速やかに浸透して外周部方向に拡がっていき、無機バインダ830の内部の空隙を埋めていく。無機バインダ830層の表面全体に樹脂840のつやが出るまで表面を被覆した。リードフレーム820の凹部側面の無機バインダ830層の表面への樹脂840の這い上がりは、毛細管現象によるものと考えられる。これにより、無機バインダ830層の表面に、均一で薄膜の樹脂840層が形成された。ポッティング後、無機バインダ830層、樹脂840層で発光素子810が被覆され、その発光素子810が載置されたリードフレーム820を、約150℃で約3時間、加熱して、樹脂840を硬化した。

最後に、このリードフレーム820を、窒素ガス雰囲気中で、キャップ826を用いて封止した。キャップ826内は、窒素ガスで充填されている。キャップ826の窓部825の下には、リードフレーム820の凹部820aが配置されている。このようにして、実施例30及び31の発光装置800を製造した。

(耐久性試験の測定結果)

実施例30及び31の発光装置について、耐久性試験を行った。図39は、実施例30及び31、比較例3の発光装置の耐久性試験の結果を示すグラフである。比較例3は、無機バインダ830、樹脂840で発光素子810を被覆しておらず、発光素子810のみがリードフレーム820の凹部820aに載置されている。それ以外は、実施例30と同じである。

実施例30及び31の発光装置を、常温、100mAの駆動試験に投入した。投入直後0時間のときの出力を100%として、100時間後、200時間後、350時間後、500時間後、700時間後の出力を測定した。その結果、実施例30及び31、比較例3のいずれの発光装置についても、700時間経過後でも高い出力を維持していた。

(光取り出し効率の測定結果)

実施例30及び31の発光装置について、光取り出し効率の測定を行った。図40は、実施例30及び31、比較例4の発光装置の光取り出し効率の結果を示すグラフである。

図42は、比較例4の発光装置を示す概略断面図である。比較例4は、樹脂で無機バインダを被覆しておらず、無機バインダ330のみである。比較例4の無機バインダ330には、実施例30と同様のYAG蛍光体850を用いている。比較例4の発光装置は、発光素子310の上面を無機バインダ330で被覆している。この無機バインダ330には、空隙331が多数含まれている。

この実施例30及び31、比較例4の発光装置に、所定の電流を投入して、その光出力を測定した。その結果、実施例30は、比較例4よりも1.91倍、光取り出し効率の向上が見られた。実施例31は、比較例4よりも1.75倍、光取り出し効率の向上が見られた。これは、比較例4の無機バインダ330層に含まれる空隙331が、発光素子310からの光を反射してしまうためと考えられる。つまり、空隙331には、窒素等の空気が含まれており、無機バインダ330と空気との屈折率の差により、空気と無機バインダ330との界面で反射が起きるためである。これより、実施例30及び31の発光装置は、耐久性に富み、光取り出し効率の高い発光装置を提供することができる。

(赤外分光スペクトルの測定結果)

実施例30の含浸用シリコン樹脂について、赤外分光スペクトルを測定した。また、比較として、比較例5のシリコン樹脂について、赤外分光スペクトルを測定した。図41は、実施例30の被膜の赤外分光スペクトルを示す図である。図43は、比較例5の被膜の赤外分光スペクトルを示す図である。この赤外分光スペクトルは、フーリエ変換赤外分光法(F-TIR)を用いて測定した結果である。フーリエ変換赤外分光法の測定装置として、Nexus 870<本体>、Continuum<顕微>(ともにニレコー・ジャパン社製)を使用した。

実施例30の含浸用シリコン樹脂を用いた発光装置は、比較例5のシリコン樹脂を用いた発光装置よりも、光取り出し効率及び耐熱性、耐久性等に優れている。また、樹脂の劣化の促進も抑制されている。これは、C-Si-O結合の割合がSi-O-Si結合の割合に比べて低いことが原因であると考えられる。つまり、C-Si-O結合の割合が少ないと、架橋密度が小さい三次元網目結合を形成し、ゴム状又はゲル状の比較的柔軟性に富んだ樹脂被膜が形成できるためであると考えられる。ゴム状膜又はゲル状とすることにより、内部応力の緩和を促進し、熱膨張による剥離を防止することができる。

比較例5の被膜は、樹脂組成中のSi-O-Si結合に対するC-Si-O結合の強度比が1.16/1である。これに対し、実施例30の被膜のそれは、2.21/1である。なお、比較例5のシリコン樹脂は、一般的なシリコン樹脂である。

(実施例32)

実施例32は、砲弾型の発光装置である。図35は、実施例32に係る発光装置の、製造工程の一部を示す概略図である。図38は、本発明の実施の形態9に係る発光装置の一部を示す概略断面図である。特に、図35に示すスクリーン印刷手段を用いて蛍光体含有の無機バインダ材料99を発光素子60に被覆する工程での概略断面図である。また、図38に示すように、無機バインダ30を発光素子60に被覆して、樹脂40を該無機バインダ30の表面に含浸させたときの発光素子60付近の概略断面図である。実施例32は、実施例30及び31の発光素子810の載置状態が異なる以外は、ほぼ同様の構成を採る。図37(a)、(b)は、実施例30及び31の発光装置を示す斜視図であり、実施例32と符号が異なるものの、実施例32とほぼ同様の構成を示している。以下、実施例32が実施例30及び31と主に異なる部分について説明する。

無機バインダ30は、アルミナゾル(日産化学株式会社製、商品名:A1-520)を使用する。このアルミナゾルをイオン交換樹脂で処理することで、安定剤である硝酸イオンを低濃度化することができる。このアルミナゾル10gに、 $(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}:Ce$ のYAG蛍光体を20g添加して十分に混合、攪拌する。このように調整した蛍光体ペーストを用いて、スクリーン印刷手段を用いて、スクリーン印刷でダイスウェハ上に蛍光体層を形成する。樹脂40は、含浸用シリコン樹脂(商品名:KJF816、信越シリコン株式会社製)や含浸用シリコン樹脂(商品名:KJF816L、信越シリコン株式会社製)を使用することができる。

実施例32の発光素子60は、サブマウント基板92の上面にフェイスダウン実装している。スクリーン印刷手段を用いてフェイスダウン実装した発光素子60の表面に無機バインダ30を設けている。発光素子60が載置されたサブマウント基板92は、導電性部材91及びバンプ96を介して電氣的に接続されており、サブマウント基板92を介してワイヤー21でボンディングされている。無機バインダ30の表面は、樹脂40が含浸されている。樹脂40含浸後の無機バインダ30の表面は、つやを帯びている。

次に、実施例32の発光装置の製造方法における無機バインダ30形成方法を詳述する。まず、サブマウント基板92の表面に導電性部材91を配置し、正電極と

負電極とを分離する絶縁部 9 4 を有する導電性パターンとする。

サブマウント基板 9 2 の材料は、半導体発光素子と熱膨張係数がほぼ等しいものの、例えば窒化物半導体発光素子に対して窒化アルミニウムが好ましい。このような材料を使用することにより、サブマウント基板 9 2 と発光素子 6 0 との間に発生する熱応力を緩和することができる。あるいは、サブマウント基板 9 2 の材料は、p 型半導体領域及び n 型半導体領域を有する保護素子として形成可能であり、比較的放熱性がよく安価でもあるシリコンが好ましい。また、導電性部材 9 1 は、反射率の高い銀や金、アルミニウムを使用することが好ましい。

発光装置の信頼性を向上させるため、発光素子 6 0 の正負両電極間と絶縁部 9 4 との間に生じた隙間にはアンダフィル材 9 5 が充填される。まず、上記サブマウント基板 9 2 の絶縁部 9 4 の周辺にアンダフィル材 9 5 が配置される。アンダフィル材 9 5 は、例えばシリコン樹脂やエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂である。アンダフィル材 9 5 の熱応力を緩和させるため、さらに窒化アルミニウム、酸化アルミニウム及びそれらの複合混合物等がエポキシ樹脂に混入されてもよい。アンダフィルの量は、発光素子の正負両電極間とサブマウント基板 9 2 との間に生じた隙間を埋めることができる量である。

発光素子 6 0 の正負両電極をサブマウント基板 9 2 に設けた上記導電性パターンの正負両電極にそれぞれ対向させ、バンプ 9 6 にて接合し固定する。なお、サブマウントを保護素子としたときは、発光素子の正電極および負電極と保護素子の n 型半導体領域および p 型半導体領域とをそれぞれ接続する。まず、発光素子 6 0 の正負両電極に対して導電性部材であるバンプ 9 6 を形成する。なお、サブマウント基板 9 2 の導電性パターンの正負両電極に対してバンプ 9 6 を形成してもよい。サブマウント基板 9 2 の絶縁部 9 4 付近に配したアンダフィル材 9 5 が軟化しているとき、発光素子 6 0 の正負両電極が、バンプ 9 6 を介して上記導電性パターンの正負両電極と対向される。次に、荷重、熱および超音波により発光素子の正負両電極、バンプ 9 6 および上記導電性パターンは熱圧着される。このとき、バンプ 9 6 と上記導電性パターンの正負両電極との間のアンダフィルは排除され、発光素子の電極と上記導電性パターンの導通が図られる。導電性部材であるバンプ 9 6 の材料は、例えば Au、共晶ハンダ (Au-Sn)、Pb-Sn、鉛フリーハンダ等である。

発光素子 6 0 の基板側からスクリーン版 9 7 を配置する。なお、スクリーン版 9 7 の代わりとして、導電性ワイヤーのボールボンディング位置やパーティングライン形成位置等、蛍光体含有の無機バインダを形成させない位置にメタルマスクを配置しても構わない。

チキソ性を有するアルミナゾルに蛍光体を含有させた材料を調整し、スキージ（へら）9 8 を使ってスクリーン印刷を行う。

スクリーン版 9 7 を取り外し、蛍光体を含有させた材料を硬化させ、パーティングラインに沿って発光素子毎にカットすると、蛍光体含有の無機バインダ材料を有する発光素子 6 0 が完成する。

さらに、上記発光素子 6 0 をパッケージの凹部底面に Ag ペーストを接着剤として固定し、導電性ワイヤーにて凹部底面に一部露出させたリード電極とサブマウント基板に設けた導電性パターンとを接続して発光装置とすることができる。例えば、本実施例における発光装置は、発光装置の配光性を制御するためのレンズ、および発光素子の放熱性を向上させ、発光素子を載置するための凹部底面が一部に形成される金属基体を有するものも使用することができる。また、レンズの下面とパッケージの凹部の内壁面との隙間にはシリコン樹脂等のモールド部材を配置することが好ましい。このように構成することにより、発光素子からの光の取り出しを向上させ、信頼性の高い発光装置とすることができる。

以下、実施例 3 2 の発光装置の製造方法について説明する。実施例 3 2 は、実施例 3 0 及び 3 1 とほぼ同様な構成を採るところは、説明を省略する。

まず、サブマウント基板 9 2 に発光素子 6 0 をフェイスダウン実装する。サブマ

ウント基板 92 と発光素子 60 とは、バンプ 96 を介して電氣的に接続されている。サブマウント基板 92 は、異種電極となるように溝部を設け、絶縁部を該溝部に流し込み異種電極間の短絡を防止する。

次に、フェイスダウン実装した発光素子 60 とサブマウント基板 92 上に、スクリーン版 97 を用いて、スクリーン印刷する。スクリーン印刷に用いる無機バインダ 30 層には、蛍光体含有の無機バインダ材料 99 を用いる。ただし、蛍光体を含むしない無機バインダ材料 99 を用いることもできる。スクリーン印刷手段を用いて発光素子 60 の上面及び側面に均一な無機バインダ 30 層を形成させる。蛍光体含有の無機バインダ材料 99 は、アルミナゾル 10 g に YAG 蛍光体 20 g 添加して十分に混合、攪拌したものをを用いる。発光素子 60 の上面及び側面に無機バインダ 30 を形成した後、窒素雰囲気中、約 80℃ で 30 分間、約 150℃ で 30 分間、約 240℃ で 30 分間の昇温条件にて、無機バインダ 30 の硬化を行う。無機バインダ 30 に含まれる有機成分を除去するなどのためである。但し、この昇温条件は特に限定されず、約 100℃ で 30 分昇温したあと、240℃ で 1 時間昇温をおこなってもよい。

次に、リードフレーム（基体）820 に、上記のサブマウント基板 92 にフェイスダウン実装した発光素子 60（210）を載置する。リードフレーム 820 は、広口の開口部を有する凹部 820a が形成されており、該凹部 820a の底面に、発光素子 60（210）を載置する。発光素子 60（210）の基板側を凹部 820a の底面に接触するように、ダイボンディングする。発光素子 60（210）は、Au-Sn などの共晶はんだ等の接着剤を用いて、ダイボンディングする。発光素子 60（210）載置後、サブマウント基板 92 の導電性部材 91 と、リード電極とを、ワイヤー 821 を介して電氣的に接続する。

次に、無機バインダ 30（230）層の表面に、ポッティングツールを用いて樹脂 40（240）をポッティングする。樹脂 40（240）のポッティングは、発光素子 60（210）のほぼ真上かつ無機バインダ 30（230）層のほぼ中央部に滴下する。その樹脂 40（240）は、無機バインダ 30（230）層の表面中央部から速やかに浸透して外周部方向に拡がっていき、無機バインダ 30（230）の内部の空隙を埋めていく。無機バインダ 30（230）層の表面全体に樹脂 40（240）のつやが出るまで表面を被覆する。これにより、無機バインダ 30（230）層の表面に、均一で薄膜の樹脂 40（240）層が形成された。ポッティング後、無機バインダ 30（230）層、樹脂 40（240）層で発光素子 60（210）が被覆され、その発光素子 60（210）が載置されたリードフレーム 820 を、約 150℃ で約 3 時間、加熱して、樹脂 840 を硬化する。ここで、シリコーン樹脂は、含浸用シリコーン樹脂（商品名：KJF816、信越シリコーン株式会社製）を用いている。

最後に、このリードフレーム 820 を、窒素ガス雰囲気中で、キャップ 826 を用いて封止した。キャップ 826 内は、窒素ガスで充填されている。キャップ 826 の窓部 825 の下には、リードフレーム 820 の凹部 820a が配置されている。このようにして、実施例 3 の発光装置を製造した。

実施の形態 10

さらに、本発明の実施の形態 10 に係る発光装置を図 44 に基づいて説明する。図 44 は、実施の形態 10 に係る発光膜を有する発光装置 1000 の概略構成図を示している。この発光装置 1000 は、励起光 42 を射出する励起光源 44 と、励起光源 44 から射出される励起光 42 を吸収し波長変換して所定の波長域の照明光 43 を放出する発光材料 54 と、一端に励起光源 44 を備え、他端に発光材料 54 を備え、断面の中心部（コア）の屈折率を周辺部（クラッド）より高くして励起光源 44 から射出される励起光 42 を発光材料 54 へ導出する光ファイバ 46 とを有する。

励起光源 44 は発光素子 47 を備え、発光素子 47 から射出される光を射出部 4

8から光ファイバ46へと導出する。発光素子47から射出される光を射出部48へ効率よく導くため、発光素子47と射出部48との間にレンズ49を設けている。

光ファイバ46の一端は射出部48と接続されており、他端は外部に光を導出する出力部52を備える。出力部52は発光材料54を有している。発光材料54として、この例では無機蛍光体55を使用する。発光材料54は、励起光源44から射出される励起光42を吸収し波長変換して所定の波長域の照明光43を放出する。蛍光体55はフィラー部材56とバインダー部材57とにあらかじめ混合しておき、そのフィラー部材56とバインダー部材57とを出力部52に配置する。蛍光体55の量は、このフィラー部材56とバインダー部材57との量により調整等することができる。フィラー部材56は無機フィラーであり、バインダー部材57は少なくとも金属元素の酸化水酸化物を含む無機化合物である。バインダー部材57に含有される金属元素の酸化水酸化物は、ペーマイト構造、若しくは擬ペーマイト構造を有するAl、Yの酸化水酸化物等を使用することができる。

可視光の短波長領域における400nm付近に発光ピーク波長を有する発光素子47と、青色光に発光する蛍光体と黄色光に発光する蛍光体とを混合した蛍光体55とを用いる場合、蛍光体55から放出される白色光が主に照明光43となる。400nm付近の光は視認し難いため、視認し易い青色光や黄色光、白色光が照明光43となる。

可視光の短波長領域における460nm付近に発光ピーク波長を有する発光素子47と、黄色に発光する蛍光体と、赤色に発光する蛍光体とを用いる場合、発光素子47から射出される励起光42と蛍光体55から放出される光との混色光が照明光43として外部に導出される。この照明光43は赤みを帯びた白色光となる。

紫外線領域における365nm付近に発光ピーク波長を有する発光素子47と、青色光に発光する蛍光体と黄色光に発光する蛍光体とを混合した蛍光体55とを用いる場合、蛍光体55から放出される光が照明光43となる。紫外線は人間の目で見えないため可視光に波長変換される蛍光体55から放出される光のみが照明光43となる。よって蛍光体55から放出される白色光が照明光43となる。

ただし、蛍光体55の組合せは種々考えられ、光の三原色（青色、緑色、赤色）を用いて広範囲の色調を得る場合や、補色の関係にある青色と黄色、青緑色と赤色、緑色と赤色、青紫色と黄緑色など2色を用いて種々の色調を得る場合などがある。これらの色の一方を発光素子47から射出される光に置換してもよい。ここで補色とは、一方の発光ピーク波長の光と他方の発光ピーク波長の光とを混合した場合に、白色領域の光が得られることをいう。ここで、色名と波長範囲との関係は、JIS Z 8110を参照している。また高い演色性を得るため蛍光体55を種々組み合わせる場合もある。

演色性とは、ある光源によって照明された物体色の見え方を左右するその光源の性質である。色温度は、光源そのものの色を心理物理的に表現するもので、ある光源の色度と等しい色度を持った完全放射体の絶対温度(K)で表す。一般にある光源のもとで見た物体色の見え方が、同一の色温度を持つ基準光のもとで見た物体色の見え方に比べてどの程度異なっているかによって表される。平均演色評価数(Ra)は、8種類の色票が試料光源、基準光源それぞれによって照明された場合の色ズレの平均的な値を基礎として求められる。特殊演色評価数は、上の8種類の色票とは別の7種類の色票の個々の色ズレを基礎として求めるもので、7種類の平均ではない。そのうちR9は赤色を示す。

この発光装置1000は被写体を照射してその画像を撮像する内視鏡などの医療分野や、複数の励起光源44を用いて各種の色を実現する照明装置、ディスプレイなどに使用することができる。発光装置1000から出射された光は、直接人間が視認する他、CCDカメラなどで撮像することもある。CCDカメラなどの受像器の感度に合わせて励起光源44や蛍光体55が適宜選択される。

次に、発光装置 1000 の作用について説明する。励起光源 44 に備える発光素子 47 から射出された励起光 42 はレンズ 49 を透過して射出部 48 へと導かれる。レンズ 49 は、発光素子 47 から射出された励起光 42 を射出部 48 に集光させる。射出部 48 から射出された励起光 42 は光ファイバ 46 へ導出される。励起光 42 は光ファイバ 46 内で全反射を繰り返しながら他端である出力部 52 へと導出される。出力部 52 に設ける発光材料 54 である蛍光体 55 に、導出されてきた励起光 42 を照射する。この励起光 42 の少なくとも一部は蛍光体 55 に吸収され波長変換されて所定の波長域の光を放出する。この光が照明光 43 となって外部に導出される。若しくは、蛍光体 55 から放出される光と励起光 42 とが混合した照明光 43 が外部に導出される。出力部 52 では蛍光体 55 により光の吸収及び散乱が生じるため、光密度が高くなっている。そのため無機フィラー 32 やバインダー部材 57 を用いて耐熱性、耐光性に優れた部材を備えることを要する。

これにより、少なくとも 1 個の発光素子 47 で白色光を得ることができる。また、1 個の発光素子 47 のみで白色光を得ることができるため、色調バラツキが少なく色再現性に富む発光装置を提供することができる。また、発光素子 47 と蛍光体 55 とを使用するため混色し易く演色性の高い発光装置を提供することができる。また、発光強度の高い発光装置を提供することができる。発光素子 47 に蛍光体 55 を塗布していないため、発光素子 47 の駆動に伴う発熱により蛍光体 55 が劣化することがない。更に、励起光源 44 にレーザダイオード素子を用いる場合、光密度が極めて高くなるため蛍光体 55 を混合した樹脂を出力部 52 に用いることはできない。これに対し、蛍光体 55 を混合したアルミナゾルやイットリウムゾルなどのバインダー部材 57 を出力部 52 に用いる場合、耐光性、耐熱性に極めて優れることから、比較的高い光密度に対しても劣化することなく耐候性に優れた発光装置を提供することができる。

(励起光源)

励起光源 44 は、蛍光体 55 を励起する光を射出できればよく、半導体発光素子やランプ、電子ビーム、プラズマ、EL などをエネルギー源とするものでも使用できる。特に限定されないが、小型で発光強度が高いため、発光素子 47 を用いることが好ましい。発光素子 47 は、発光ダイオード素子 (LED) やレーザダイオード素子 (LD) などを用いることができる。

(発光材料)

発光材料 54 は、励起光源 44 から射出された励起光を吸収し波長変換して所定の波長域の照明光を放出するものであれば特に問わず、蛍光体 55 や顔料等を用いることができる。励起光源 44 の発光スペクトルと発光材料 54 の発光スペクトルとは異なる。励起光源 44 から射出された光を励起光とするため、発光材料 54 は励起光源 44 の持つ発光ピーク波長よりも長波長側に発光ピーク波長を有する。特に発光素子 47 にレーザダイオード素子を用いる場合でも、照明光は半値幅の広いブロードな発光スペクトルとなるため視認性し易くなる。上述の蛍光体 55、フィラー部材 56 及びバインダー部材 57 を用いることができる。出力部 52 への塗布方法は、蛍光体 55、フィラー部材 56 及びバインダー部材 57 を混合して所定の容器内に配置しガラスや透光性樹脂などで蓋をして封止することができる他、蛍光体 55、フィラー部材 56 及びバインダー部材 57 を混合して所定の容器内に配置し樹脂を含浸することもできるなど、特に限定されない。また、放熱性を高めるため、熱伝導性の良い透光性の無機フィラーを配置することもできる。

(光ファイバ)

光ファイバ 46 は、励起光源 44 から射出された光を発光材料 54 へ導出する作用を有していればよい。特に励起光源 44 から射出された光を減衰されることなく発光材料 54 へ導出することがエネルギー効率の観点から好ましい。例えば、高屈折率を有するものと低屈折率を有するものとを組み合わせたものや、反射率の高い部材を用いたものを使用することができる。具体的には、光ファイバ 46 を用いる

ことができる。

5 光ファイバ46は、光を伝送する際に、光の伝送路として用いる極めて細いガラスファイバである。石英ガラスやプラスチックを材料とし、断面の中心部（コア）の屈折率を周辺部（クラッド）より高くすることで、光信号を減衰させることなく送ることができる。

光ファイバ46は、可動可能であるため所望の位置に照明光43を照射することができる。また、光ファイバ46は、湾曲に曲げることもできる。光ファイバ46は、単線ファイバとすることができる。単線ファイバのコア径が400 μ m以下であることが好ましい。

10 （遮断部材）

遮断部材は、励起光源からの光を90%以上遮断するものを用いることもできる。例えば、人体に有害な紫外線を放出する発光素子47を用いる場合、その紫外線を遮断するために紫外線吸収剤を遮断部材として用いることができる。また、所定のフィルターを出力部52に設け、所定の波長を遮断することもできる。

15

産業上の利用可能性

20 以上のように、本発明に係る発光膜、発光装置、発光膜の製造方法および発光装置の製造方法は、照明用光源、LEDディスプレイ、バックライト光源、信号機、照明式スイッチ、各種センサおよび各種インジケータ等に利用することができる。

請 求 の 範 囲

1. 少なくとも発光材料を含むフィラー部材とバインダ部材で構成される発光膜であって、前記バインダ部材は少なくとも金属元素の酸化水酸化物を含有することを特徴とする発光膜。
2. 前記発光材料が無機蛍光体であり、前記フィラー部材が無機フィラーであり、前記バインダ部材が一定価数の金属元素の酸化水酸化物を主体とする無機バインダであることを特徴とする請求項1記載の発光膜。
3. 前記発光材料が無機蛍光体であり、前記フィラー部材が無機フィラーであり、前記バインダ部材が金属元素の酸化水酸化物を主体とする無機バインダであり、前記金属元素の酸化水酸化物が、少なくともⅢA族又はⅢB族元素の酸化水酸化物であることを特徴とする請求項1に記載の発光膜。
4. 前記ⅢA族又はⅢB族元素は、Sc、Y、Gd、Lu、又はB、Al、Ga、Inの少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項3に記載の発光膜。
5. 前記バインダ部材に含有される金属元素の酸化水酸化物は、少なくともペーマイト構造、もしくは擬ペーマイト構造を有するAlの酸化水酸化物であることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の発光膜。
6. 前記バインダ部材は、アルミニウムの酸化水酸化物と、バインダ部材に対して、0.5重量%～50重量%である、前記アルミニウムと異なるⅢA族元素又はⅢB族元素の酸化水酸化物と、を含むことを特徴とする請求項5に記載の発光膜。
7. 前記バインダ部材は、バインダ部材に対して、0.5重量%～50重量%の酸化ホウ素、もしくはホウ酸を含むことを特徴とする請求項5又は6に記載の発光膜。
8. 前記バインダ部材に含有される金属元素の酸化水酸化物は、イットリウムの酸化水酸化物であることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の発光膜。
9. 前記バインダ部材は、イットリウムの酸化水酸化物と、バインダ部材に対して、0.5重量%～50重量%である、前記イットリウムと異なるⅢA族元素又はⅢB族元素の酸化水酸化物と、を含むことを特徴とする請求項8に記載の発光膜。
10. 前記バインダ部材は、バインダ部材に対して、0.5重量%～50重量%の酸化ホウ素、もしくはホウ酸を含むことを特徴とする請求項8又は9に記載の発光膜。
11. 前記バインダ部材は、前記酸化水酸化物を含有する粒子の集合体により、架橋構造、網目体構造、又はポリマー構造を形成した多孔質体であることを特徴とする請求項1から10のいずれかに記載の発光膜。
12. 前記バインダ部材が、前記酸化水酸化物を含有する無機粒子が充填されたゲル状であることを特徴とする請求項1から11のいずれかに記載の発光膜。
13. 前記発光膜の光透過率が、ゾルゲル反応後に焼結させた場合の多結晶体もしくは非晶質体における透過率よりも高いことを特徴とする請求項12に記載の発光膜。
14. 前記バインダ部材は、水酸基もしくは結晶水を、バインダ部材に対して10重量%以下含有することを特徴とする請求項1から13のいずれかに記載の発光膜。
15. 前記発光膜を構成するフィラー部材とバインダ部材との重量比が、フィラー／バインダについて0.05～30であることを特徴とする請求項1から14のいずれかに記載の発光膜。
16. 発光素子と、前記発光素子からの光の少なくとも一部を吸収し発光する

発光層とを備える発光装置であって、

前記発光層が請求項 1 から 15 のいずれかに記載の発光膜であることを特徴とする発光装置。

17. 前記発光層は、前記発光素子を直接被覆することを特徴とする請求項 16 記載の発光装置。

18. 発光素子と、

前記発光素子からの光の少なくとも一部を吸収し異なる波長の光を発光する発光層とを備える発光装置であって、

前記発光層は、前記発光素子の光で励起される蛍光体粒子と、前記蛍光体粒子を該層内で分散して担持するバインダ部材とを有することを特徴とする発光装置。

19. 前記発光装置は、550 nm以下の発光波長を有する半導体発光素子と、前記波長で励起発光する蛍光体とを備えることを特徴とする請求項 16 から 18 のいずれかに記載の発光装置。

20. 前記発光装置は、410 nm以下の発光波長を有する半導体発光素子と、前記波長で励起発光する蛍光体とを備えることを特徴とする請求項 16 から 19 のいずれかに記載の発光装置。

21. 前記発光装置の発光層は、発光層の温度が50℃以上で発光することを特徴とする請求項 16 から 20 のいずれかに記載の発光装置。

22. 前記発光装置の発光層は、前記半導体発光素子に密着形成されてなり、前記半導体発光素子の駆動時の投入電力が、0.1 W/cm²以上であることを特徴とする請求項 19 から 21 のいずれかに記載の発光装置。

23. 前記発光装置の前記半導体発光素子は、発光波長が410 nm以下であり、前記半導体発光素子を1 W/cm²以上の投入電力で駆動させた際の1000時間後の前記発光層の輝度維持率が80%以上であることを特徴とする請求項 16 から 22 のいずれかに記載の発光装置。

24. 前記発光装置の発光層のフィラーに含有される蛍光体は、青色発光蛍光体、青緑色発光蛍光体、緑色発光蛍光体、黄緑色発光蛍光体、黄色発光蛍光体、黄赤色発光蛍光体、橙色発光蛍光体、赤色発光蛍光体の少なくとも一種を含む白色系、又は中間色系の発光を有することを特徴とする請求項 16 から 23 のいずれかに記載の発光装置。

25. 前記発光装置の発光層のフィラーに含有される蛍光体は、510 nm～600 nmにピーク波長を有する緑色から黄赤色発光を有し、少なくともCeが付括された希土類アルミン酸蛍光体であることを特徴とする請求項 16 から 24 のいずれかに記載の発光装置。

26. 前記発光装置の発光層のフィラーに含有される蛍光体は、580 nm～650 nmにピーク波長を有する黄赤色から赤色発光を有し、少なくともEuが付括されたアルカリ土類窒化珪素蛍光体であることを特徴とする請求項 16 から 24 のいずれかに記載の発光装置。

27. 前記発光装置の発光層のフィラーに含有される蛍光体は、500 nm～600 nmにピーク波長を有する青緑色から黄赤色発光を有し、少なくともEuが付括されたアルカリ土類酸化窒化珪素蛍光体であることを特徴とする請求項 16 から 24 のいずれかに記載の発光装置。

28. 前記発光装置の発光素子は、発光波長が410 nm以下で発光する半導体発光素子であり、前記発光層のフィラーに含有される蛍光体が青色発光を有し、少なくともEuで付括されたアルカリ土類ハロゲンアパタイト蛍光体、少なくともEuで付括されたアルカリ土類ハロゲン硼酸蛍光体、少なくともEuで付括されたアルカリ土類アルミン酸蛍光体よりなる群から選ばれる一つを含み、さらに緑色から黄赤色発光を有する少なくともCeで付括された希土類アルミン酸蛍光体と混合されて白色系の発光を示すことを特徴とする請求項 16 から 27 の

いずれかに記載の発光装置。

29. 前記発光装置の発光素子は、発光波長が410nm以下で発光する半導体発光素子であり、前記発光層のフィラーに含有される蛍光体が青色発光を有し、少なくともEuで付括されたアルカリ土類ハロゲンアパタイト蛍光体、少なくともEuで付括されたアルカリ土類ハロゲン硼酸蛍光体、少なくともEuで付括されたアルカリ土類アルミン酸蛍光体よりなる群から選ばれる一つを含み、さらに緑色から黄赤色発光を有する少なくともCeで付括された希土類アルミン酸蛍光体と、黄赤から赤色発光を有する少なくともEuで付括されたアルカリ土類窒化珪素蛍光体が混合されて白色系の発光を示すことを特徴とする請求項16から27のいずれかに記載の発光装置。

30. 前記発光装置の発光素子は、発光波長が440nm～480nmの青色領域で発光する半導体発光素子であり、前記発光層のフィラーに含有される蛍光体が、少なくともCeで付括された希土類アルミン酸蛍光体と混合されて白色系の発光を示すことを特徴とする請求項16から27のいずれかに記載の発光装置。

31. 前記発光装置の発光素子は、発光波長が440nm～480nmの青色領域で発光する半導体発光素子であり、前記発光層のフィラーに含有される蛍光体が、緑色から黄赤色発光を有する少なくともCeで付括された希土類アルミン酸蛍光体と、黄赤から赤色発光を有する少なくともEuで付括されたアルカリ土類窒化珪素蛍光体が混合されて白色系の発光を示すことを特徴とする請求項16から27のいずれかに記載の発光装置。

32. 少なくとも発光材料を含むフィラー部材とバインダ部材で構成される発光膜の製造方法であって、

バインダ部材として金属元素を含有するメタロキサンゾルと、フィラー部材とを混合しスラリーを調製するステップと、

前記スラリーを膜状に形成するステップと、

前記形成された膜のスラリーを熱硬化させることにより、前記金属元素の酸化水酸化物を含有する粒子を集合させて、該集合粒子の構造体からなるバインダ部材でフィラー部材を担持するステップと、

を備えることを特徴とする発光膜の製造方法。

33. 前記メタロキサンゾルは、少なくともアルミノキサンゾル又はイットリノキサンゾルであることを特徴とする請求項32に記載の発光膜の製造方法。

34. 発光素子と、請求項32または33に記載の製造方法により発光素子の少なくとも一部を被覆した発光膜とを有する発光装置の製造方法であって、

前記膜状に形成するステップにおいて、前記スラリーで、前記発光素子、および／又は発光素子に離間した領域を、熱処理下で被覆して、膜状に形成することを特徴とする発光装置の製造方法。

35. 発光素子と、前記発光素子が載置された基体とを有する発光装置において、

前記発光素子は、無機バインダにより被覆されており、

前記無機バインダは、樹脂により被覆されており、前記無機バインダは前記樹脂により含浸されており、前記無機バインダは、前記発光素子及び前記基体の少なくとも一部を被覆する無機バインダ層が形成されていることを特徴とする発光装置。

36. 前記無機バインダは、前記無機バインダ層が持つ空隙を、前記樹脂により埋められていることを特徴とする請求項35に記載の発光装置。

37. 前記無機バインダは、前記無機バインダ層が持つ空隙を約95%以上、前記樹脂により埋められていることを特徴とする請求項35に記載の発光装置。

38. 前記樹脂による前記無機バインダへの被覆は、ポッティング手段若しくはスプレー噴霧手段を用いて、前記無機バインダに前記樹脂を含浸させているこ

とを特徴とする請求項 3 5 に記載の発光装置。

3 9. 前記無機バインダは、蛍光体が含有されていることを特徴とする請求項 3 5 乃至 3 8 のいずれか一項に記載の発光装置。

5 4 0. 前記樹脂は、前記無機バインダの少なくとも一部を被覆する、樹脂層が形成されていることを特徴とする請求項 3 5 に記載の発光装置。

4 1. 前記樹脂層の表面は、平滑であることを特徴とする請求項 4 0 に記載の発光装置。

4 2. 前記樹脂は、オイル、ゲル及びラバーの少なくともいずれかを含むことを特徴とする請求項 3 5 に記載の発光装置。

10 4 3. 前記樹脂は、成型前及び成型後のいずれかがジアルキルシロキサン骨格を有するシリコン樹脂であることを特徴とする請求項 3 5 に記載の発光装置。

4 4. 前記樹脂は、成型前がジメチルシロキサンを主鎖に有することを特徴とする請求項 3 5 に記載の発光装置。

15 4 5. 前記樹脂は、赤外分光スペクトルの結合吸収強度において、樹脂組成中の $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合に対する $\text{C}-\text{Si}-\text{O}$ 結合の強度比が 1. 2 / 1 以上であることを特徴とする請求項 3 5 に記載の発光装置。

4 6. 基体に、発光素子を載置する第一の工程と、
該発光素子を、無機バインダにより被覆する第二の工程と、
該無機バインダを、樹脂により被覆する第三の工程と、

20 を有する発光装置の製造方法であって、
前記第三の工程は、前記樹脂をポッティング手段若しくはスプレー噴霧手段を用いて、前記無機バインダを被覆していることを特徴とする発光装置の製造方法。

4 7. 前記第三の工程は、真空中で含浸させていることを特徴とする請求項 4 6 に記載の発光装置の製造方法。

25

1 / 28

FIG. 1

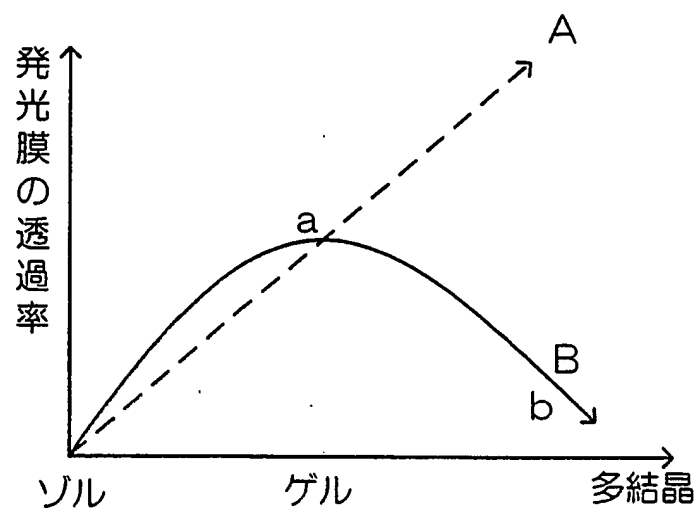
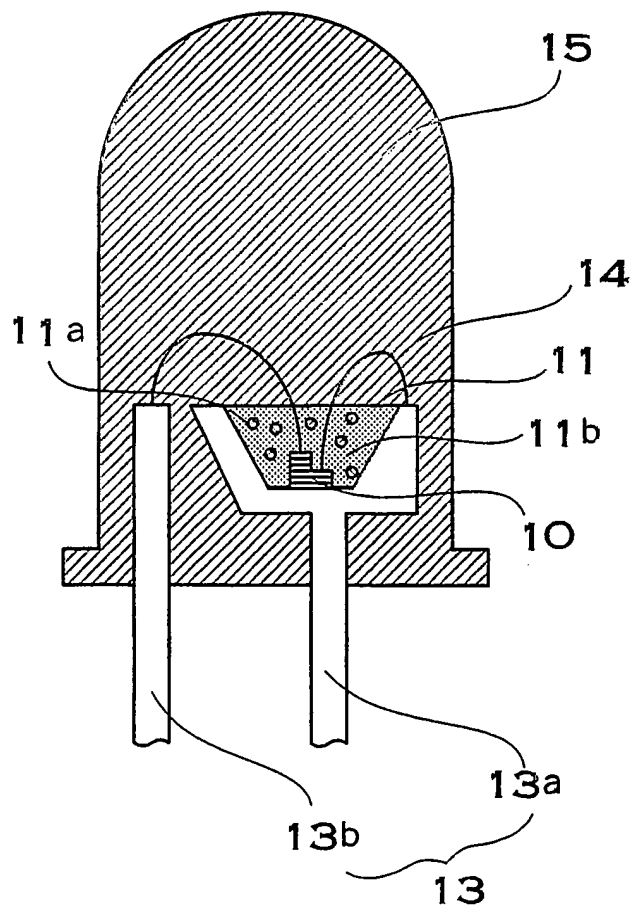
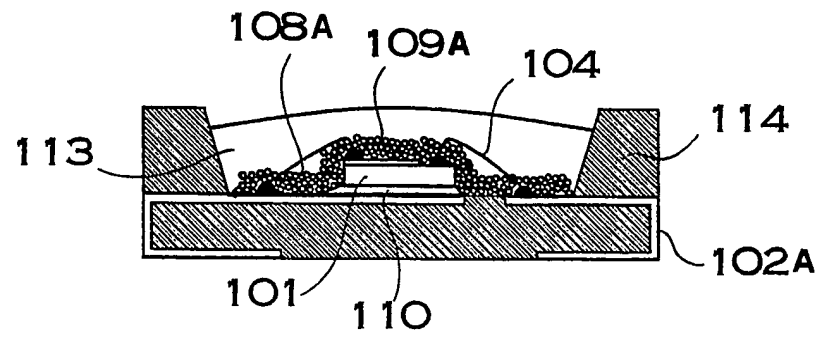


FIG. 2



3 / 2 8

FIG. 5



4 / 2 8

FIG. 6

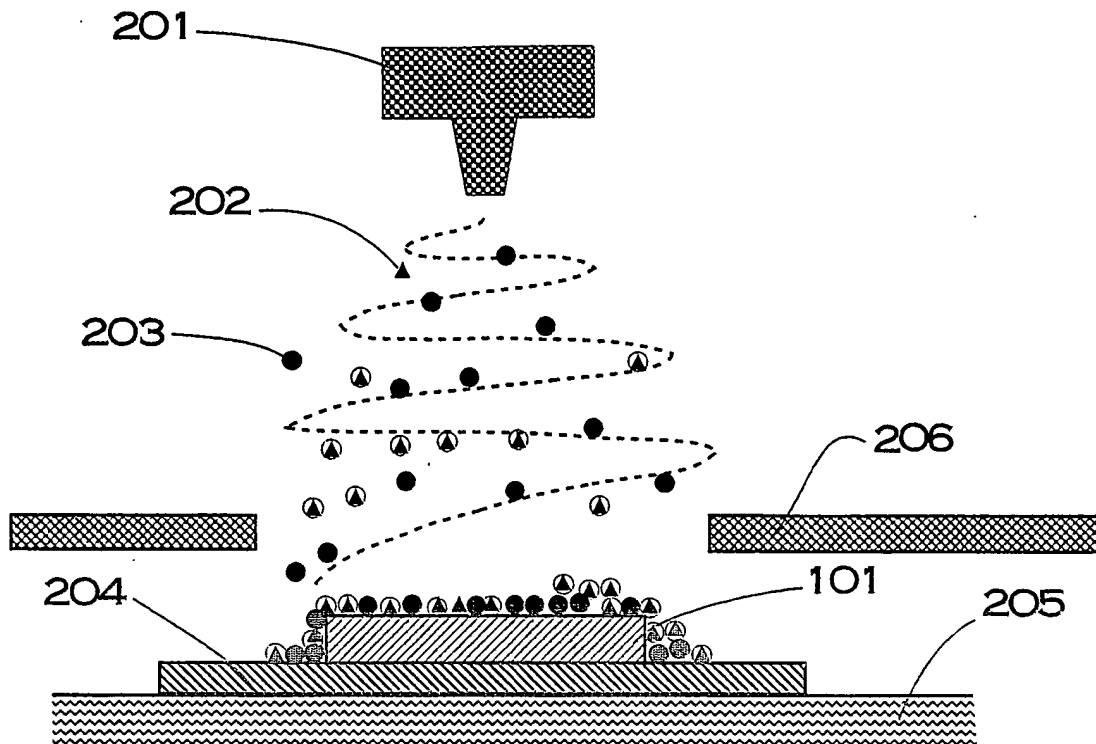
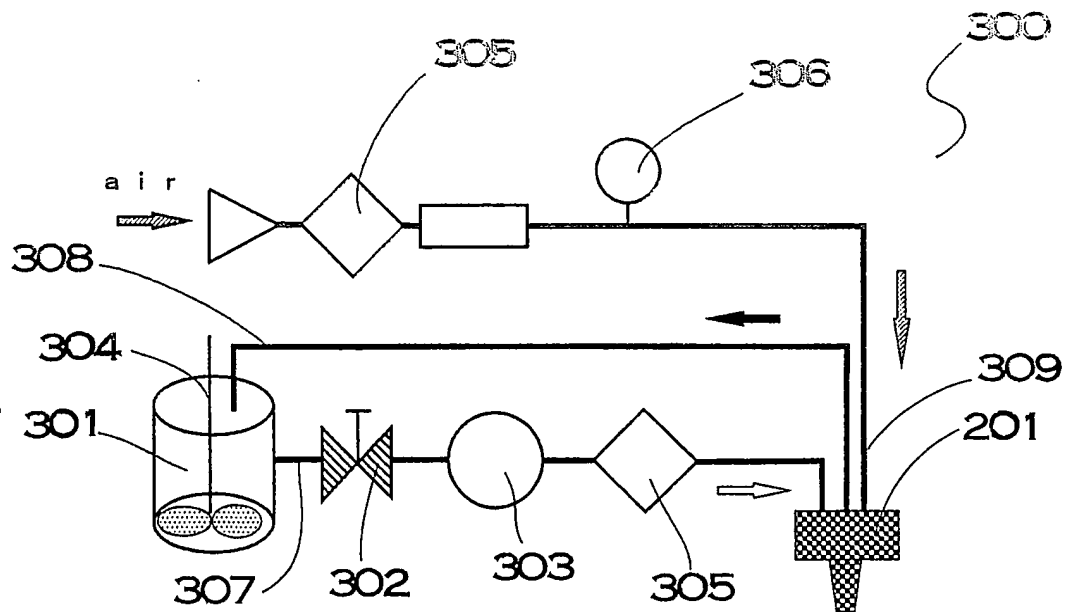


FIG. 7



5 / 28

FIG. 8

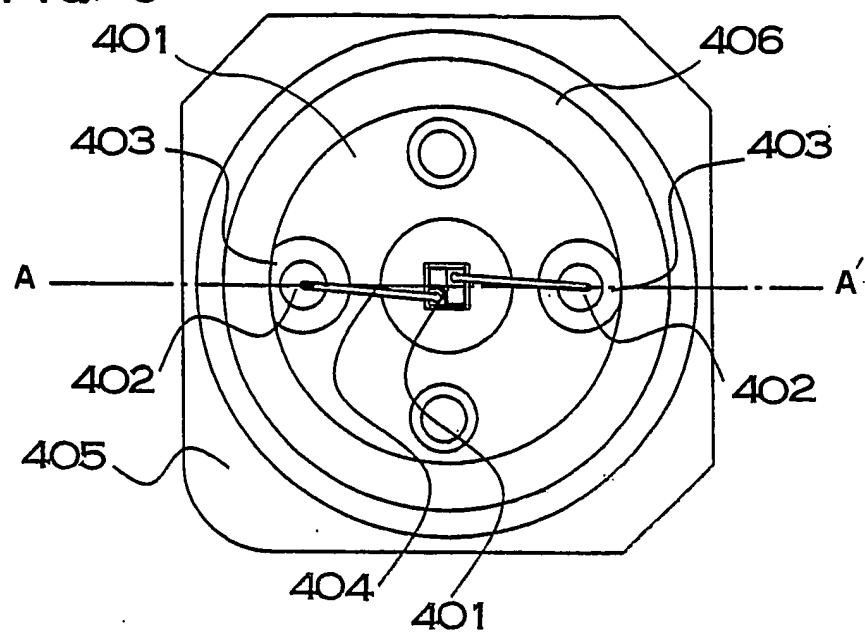


FIG. 9

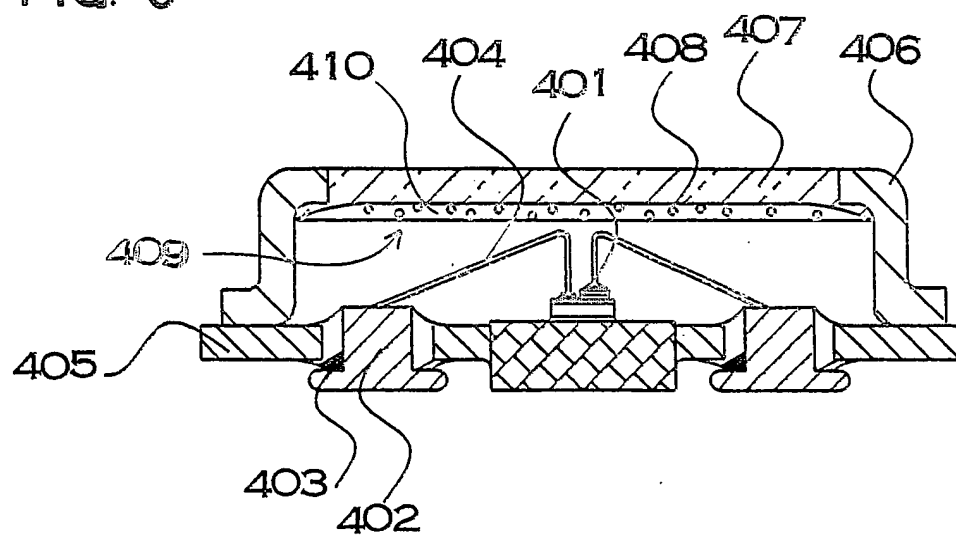
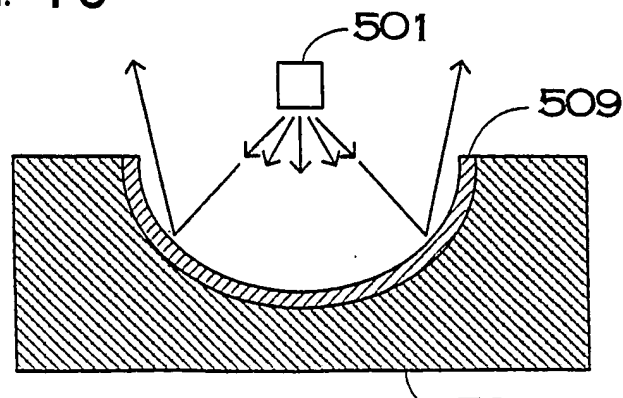


FIG. 10



6 / 2 8

FIG. 11

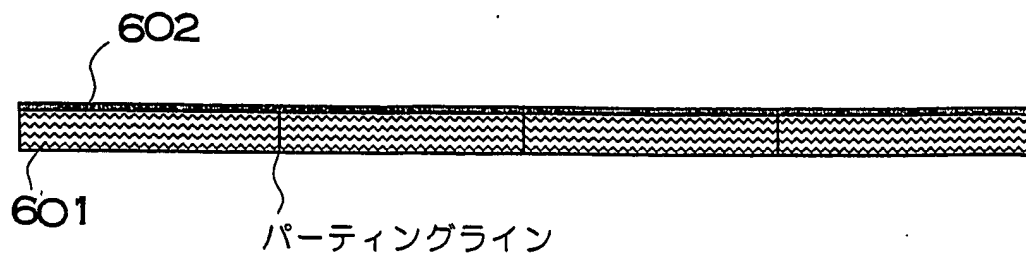


FIG. 12

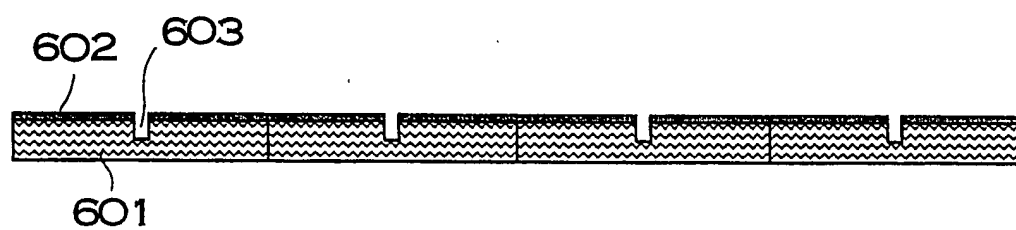


FIG. 13

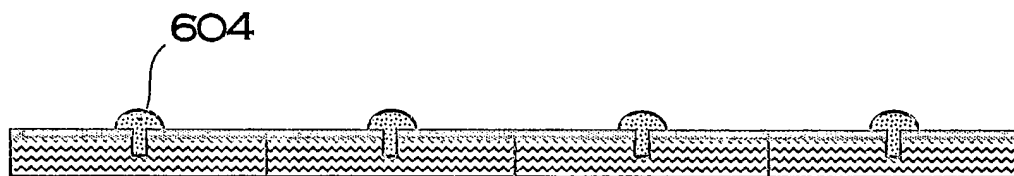
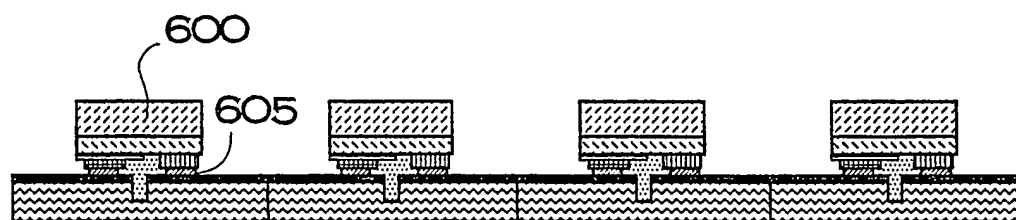


FIG. 14



7 / 28

FIG. 15

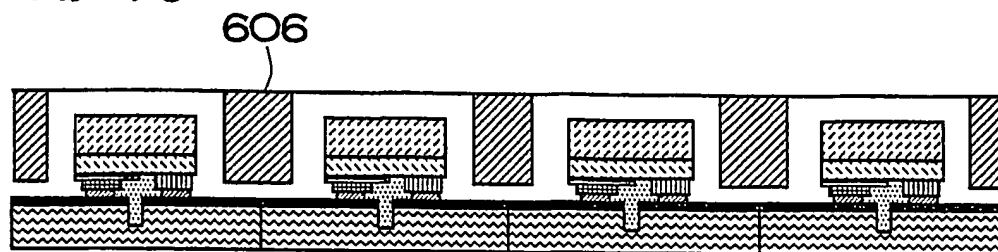


FIG. 16

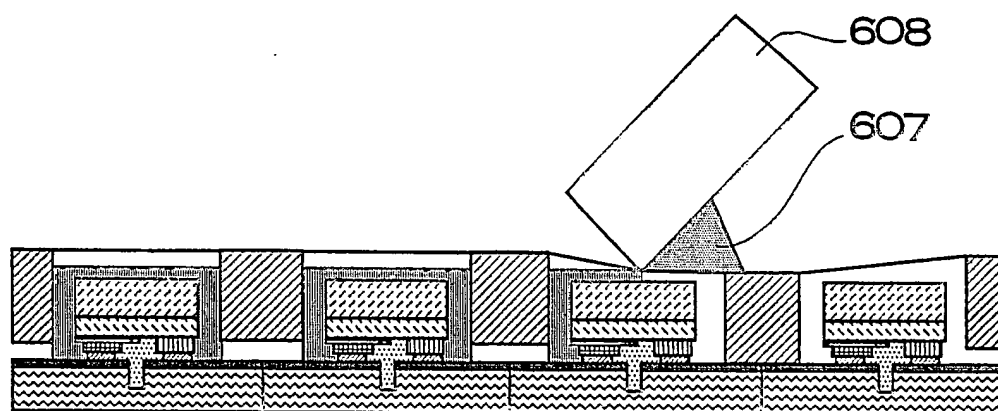
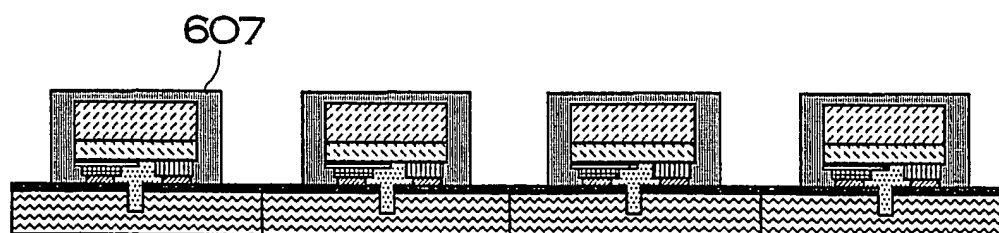


FIG. 17



8 / 28

FIG. 18

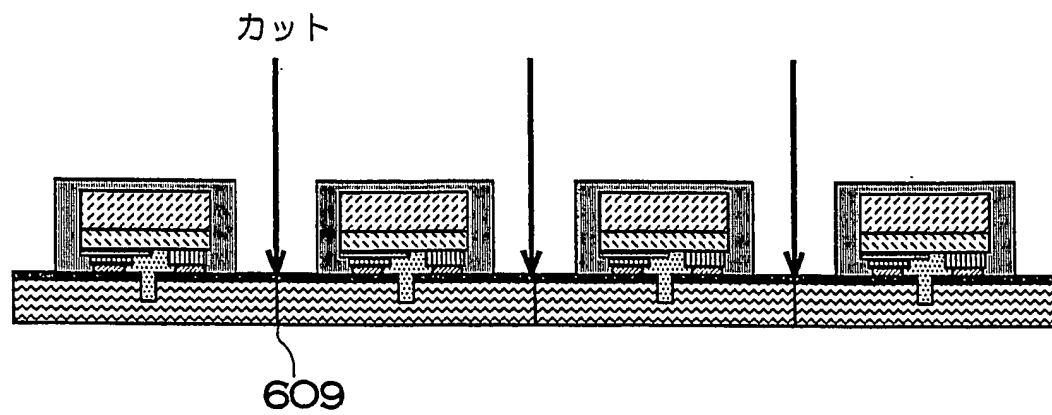
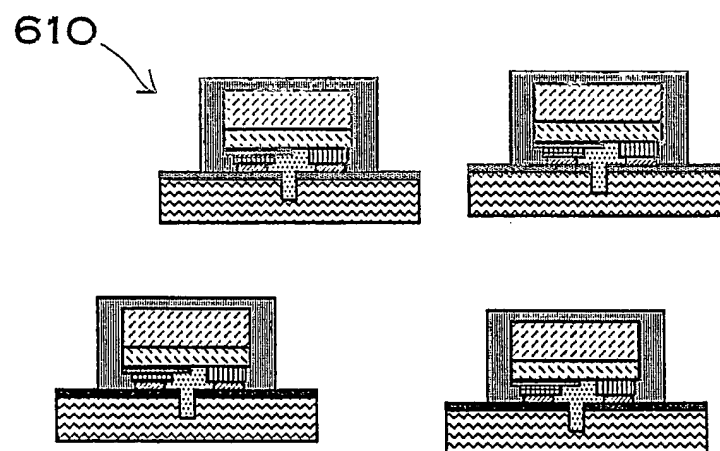


FIG. 19



9 / 28

FIG. 20

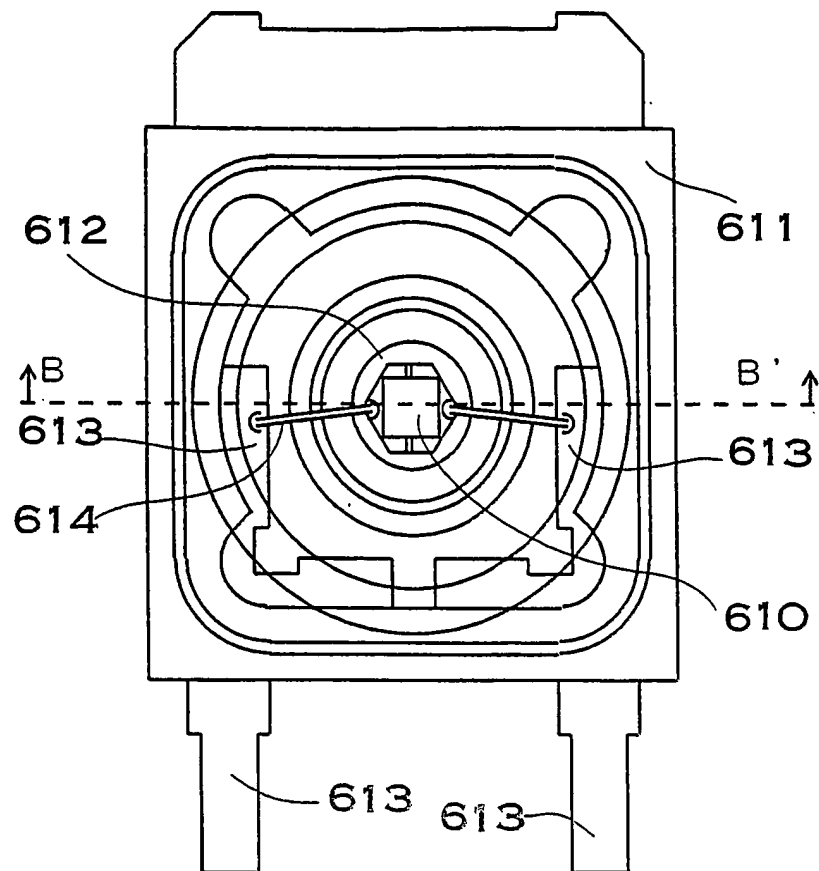
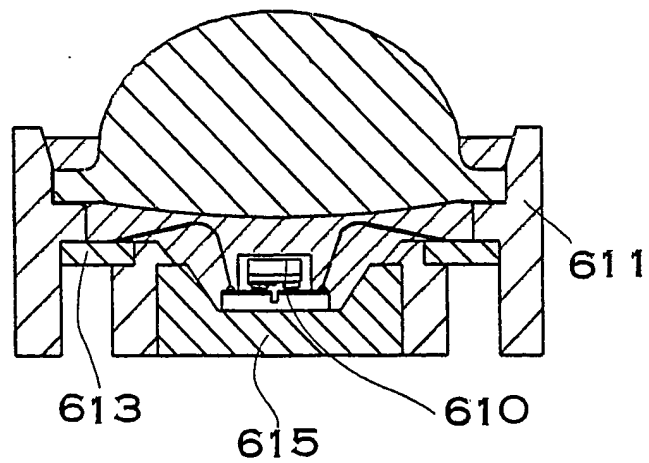
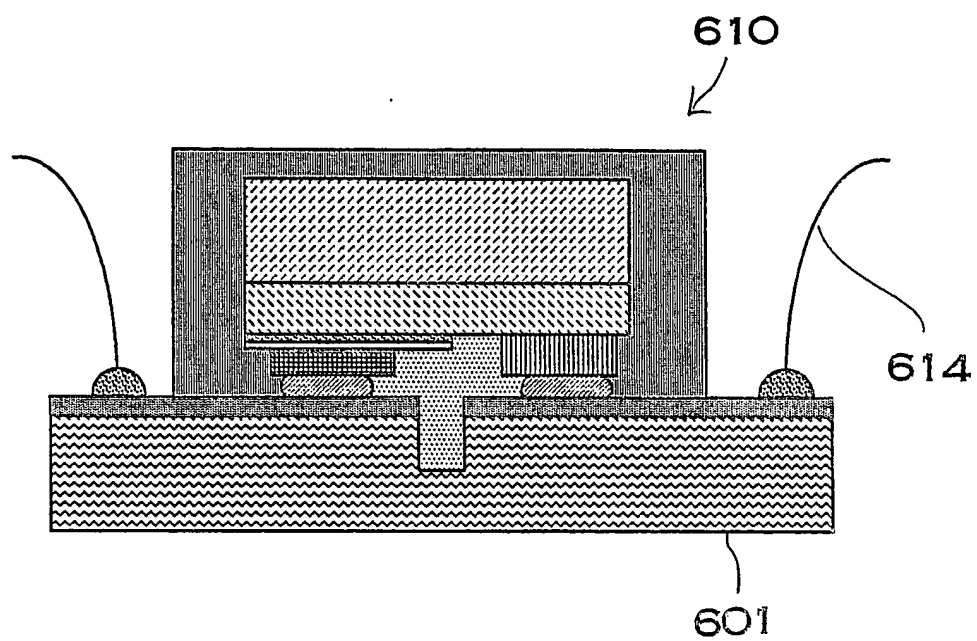


FIG. 21



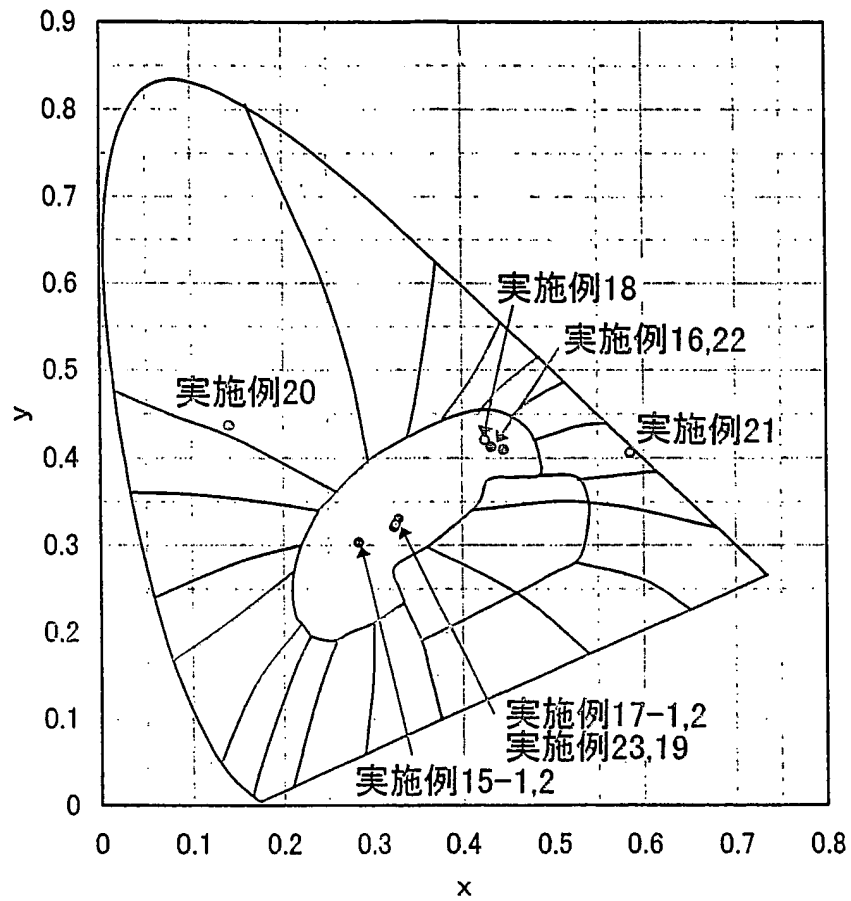
10/28

FIG. 22



11/28

FIG. 23



12 / 28

FIG. 24

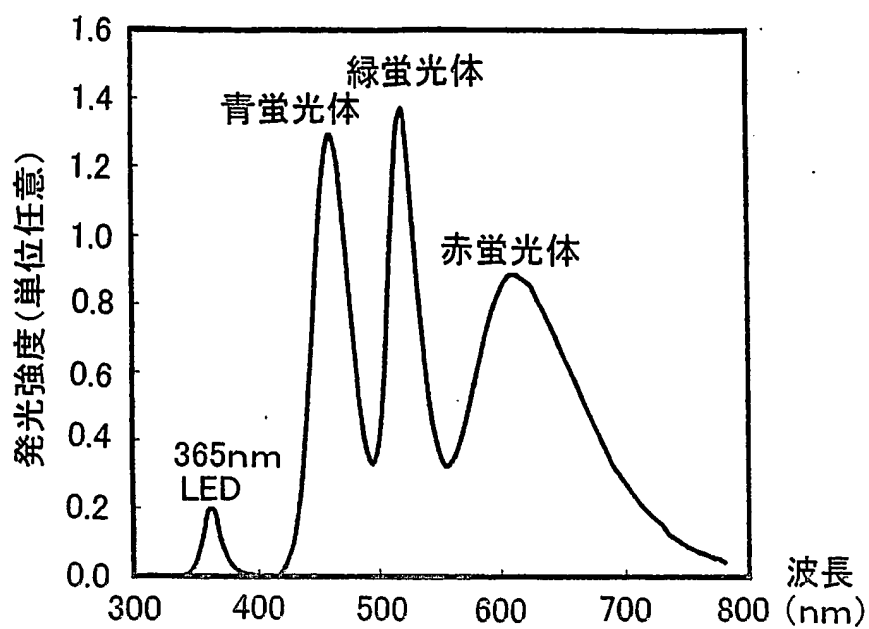
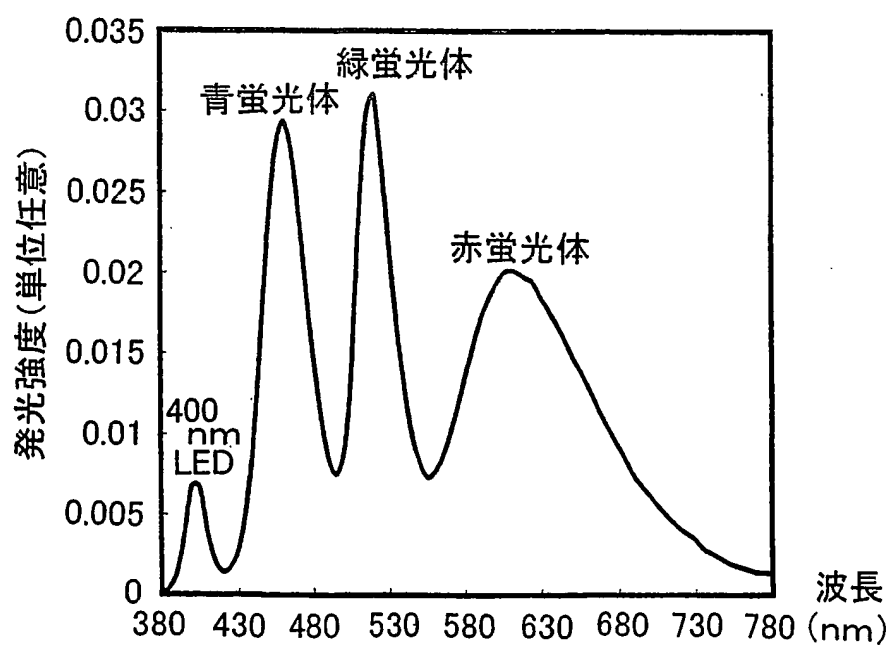


FIG. 25



13 / 28

FIG. 26

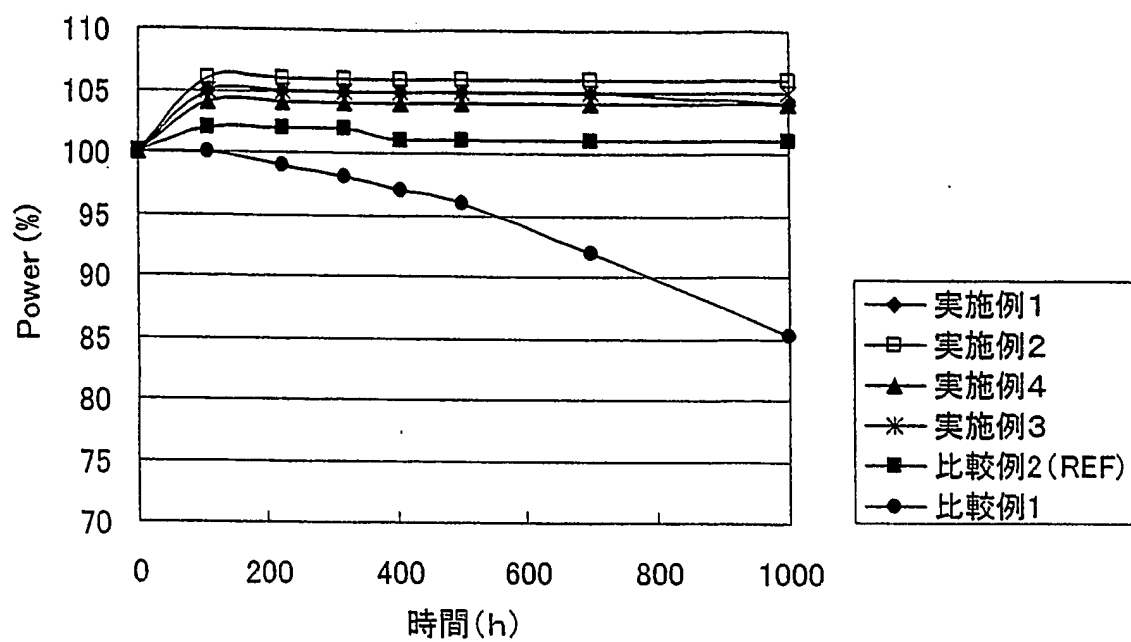
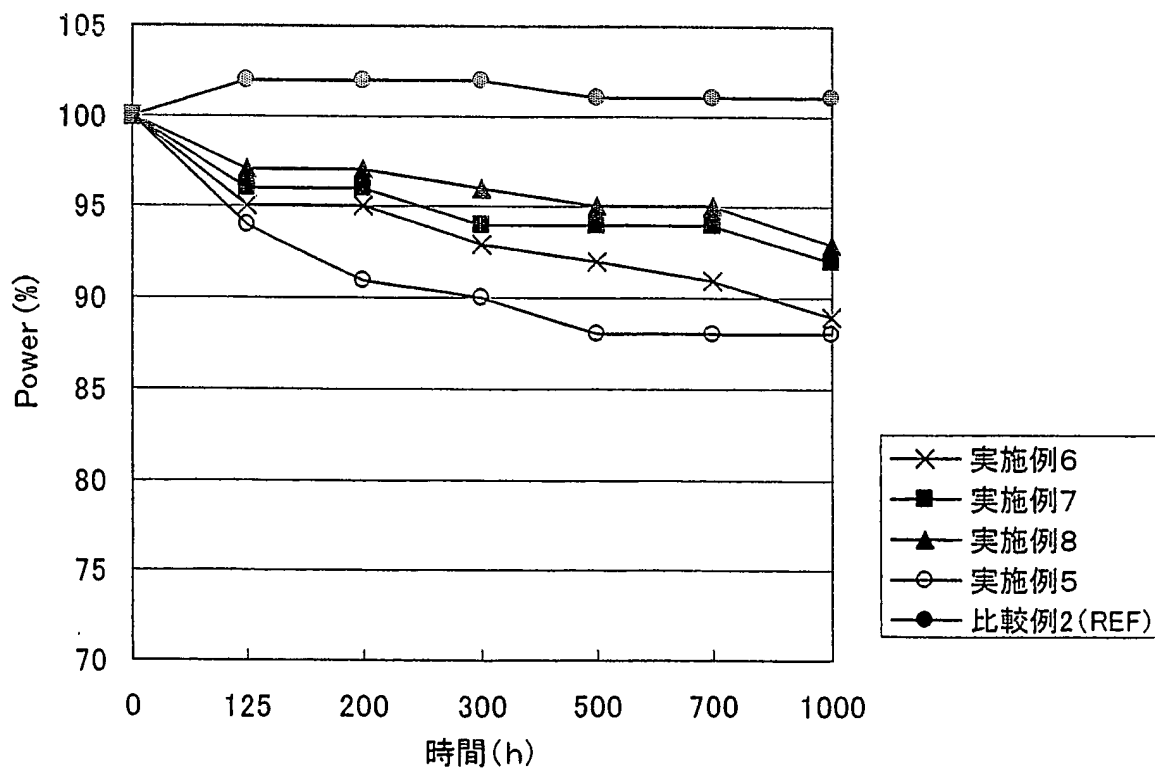


FIG. 27



14/28

FIG. 28

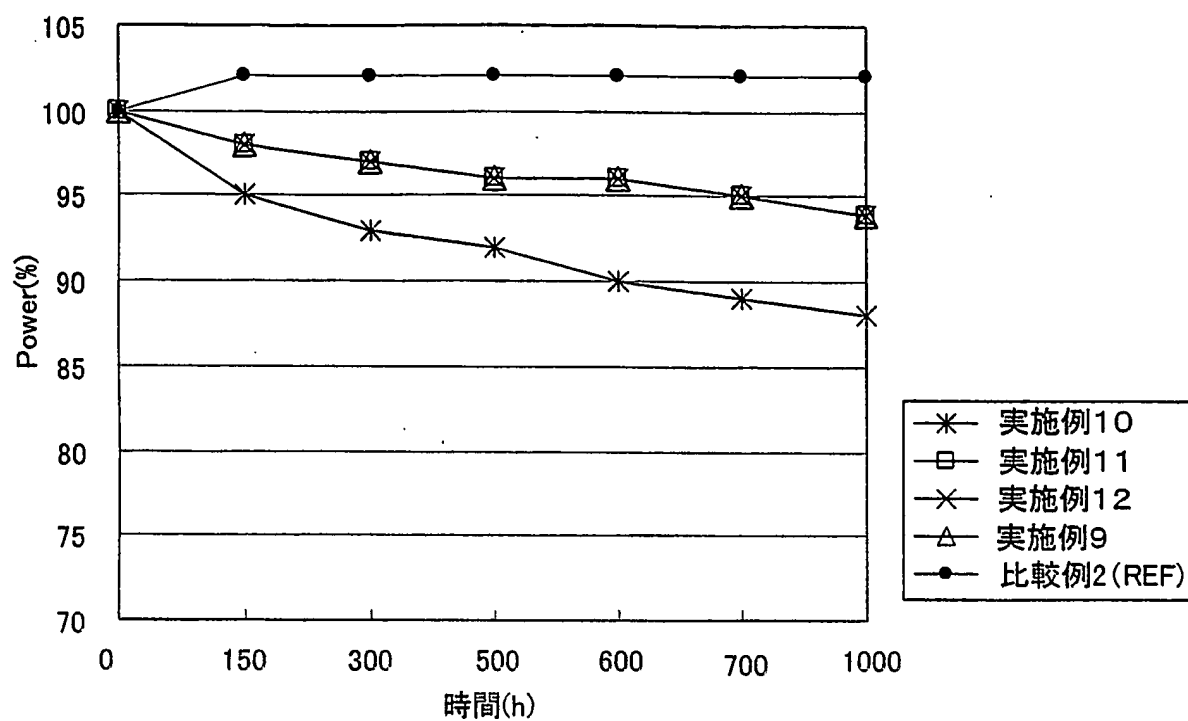
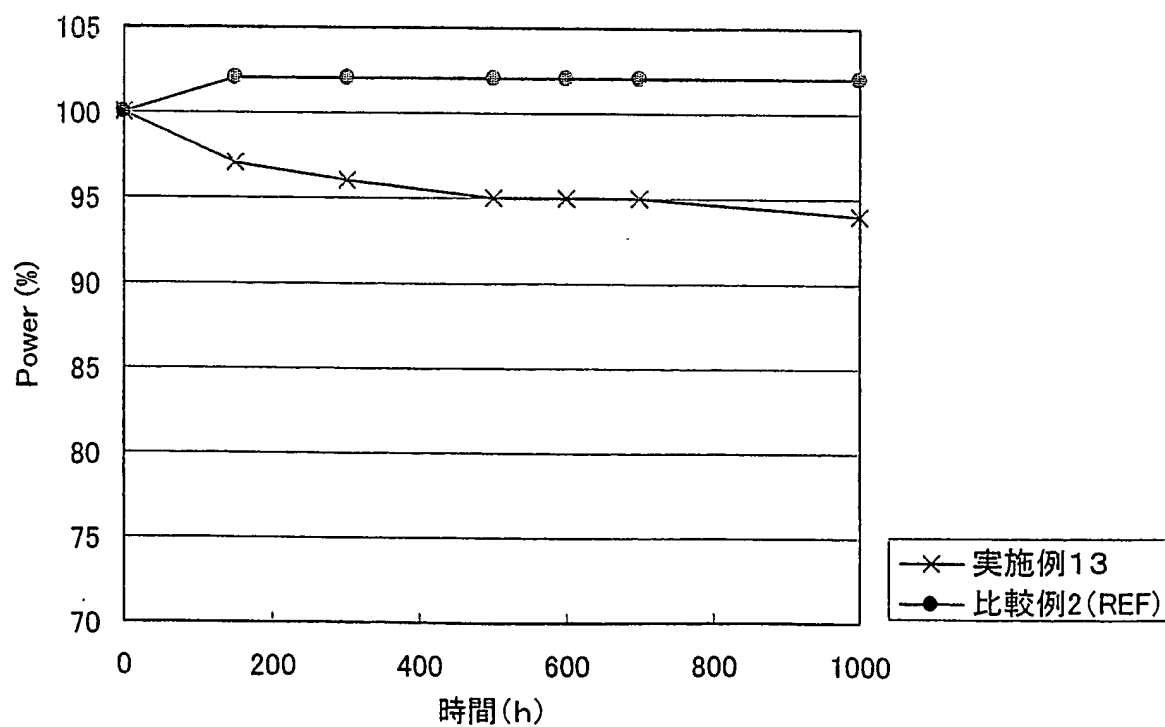
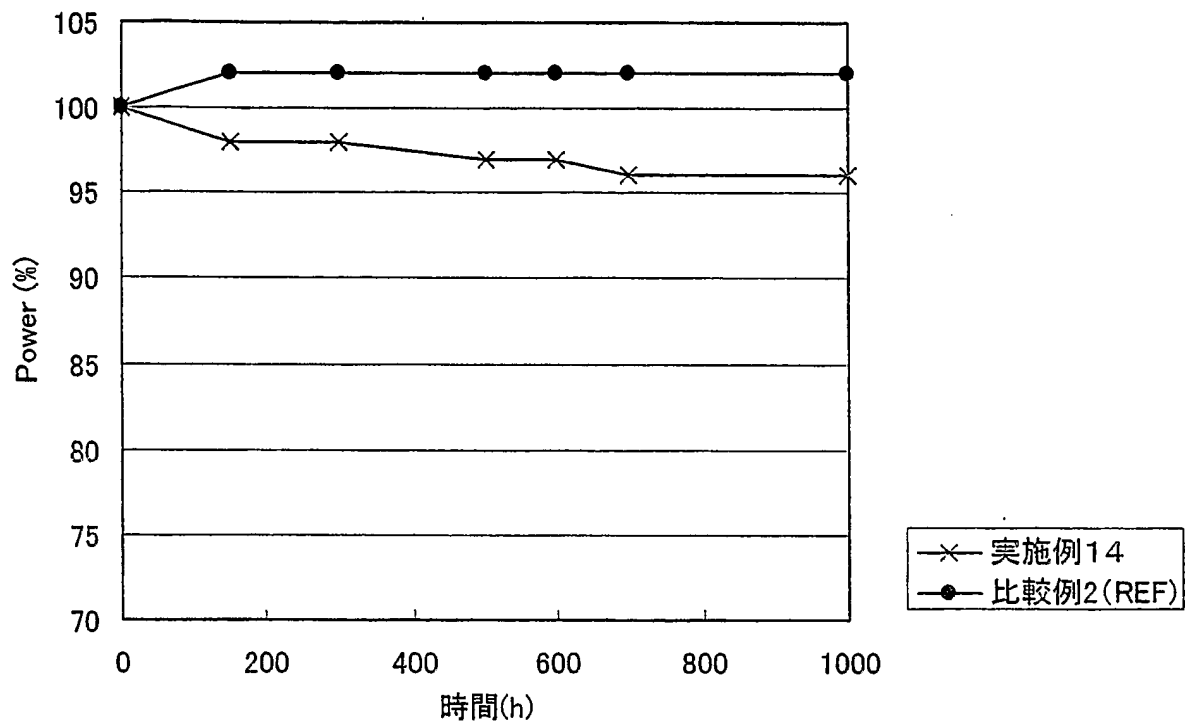


FIG. 29



15 / 28

FIG. 30



16 / 28

FIG. 31

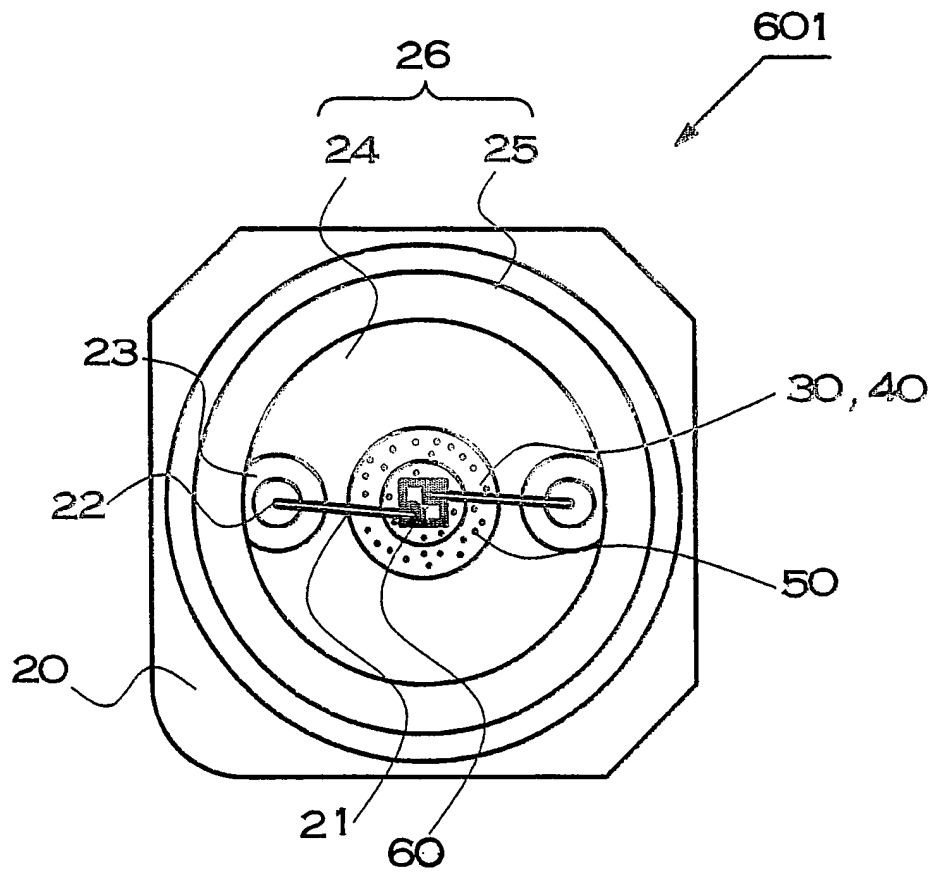
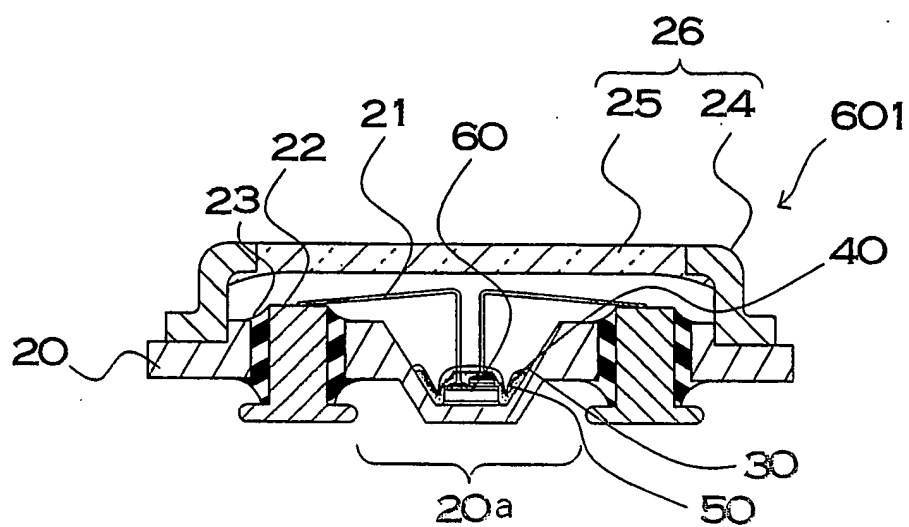


FIG. 32

(a)



(b)

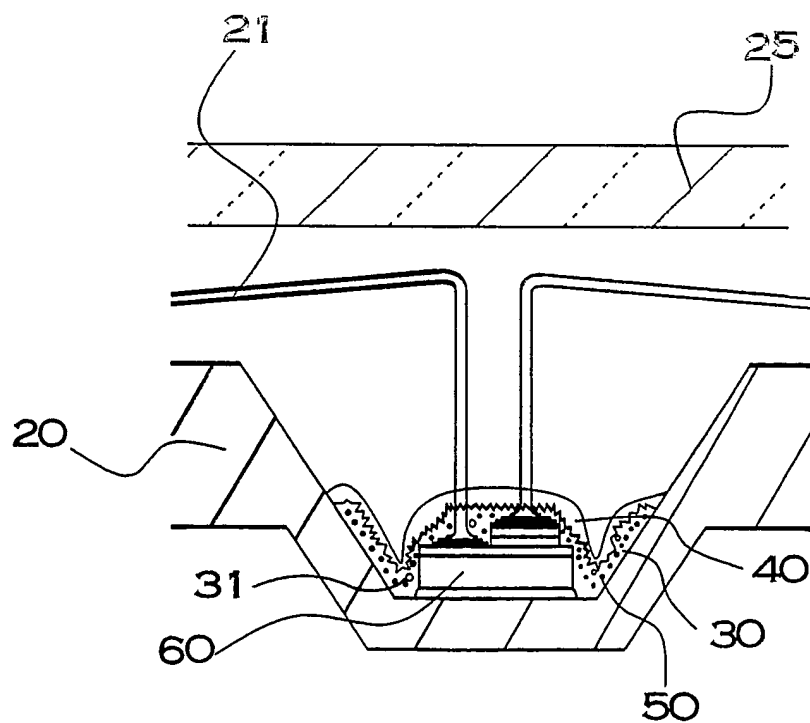
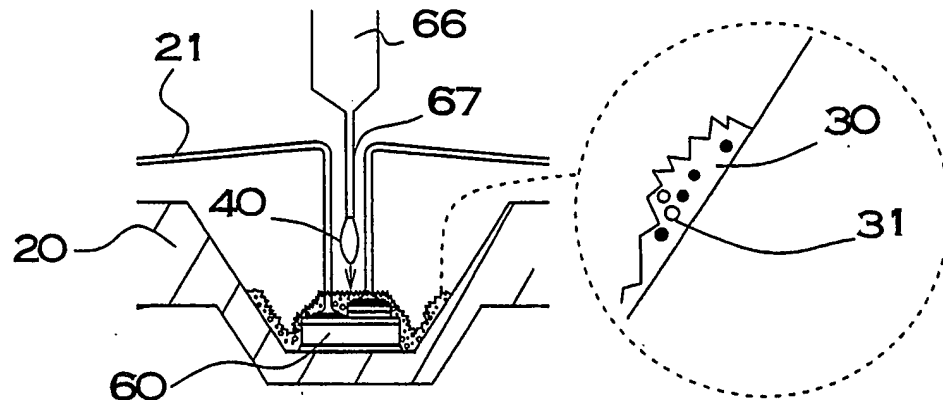
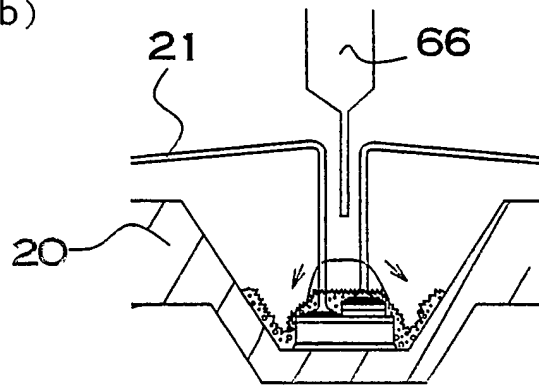


FIG. 33

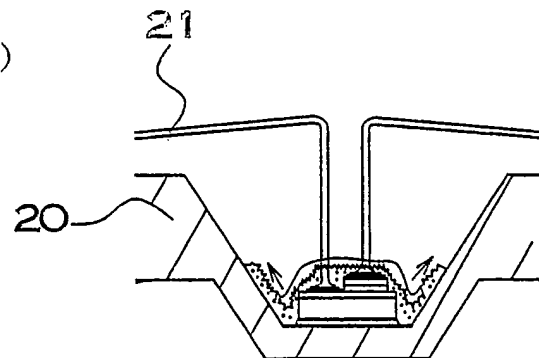
(a)



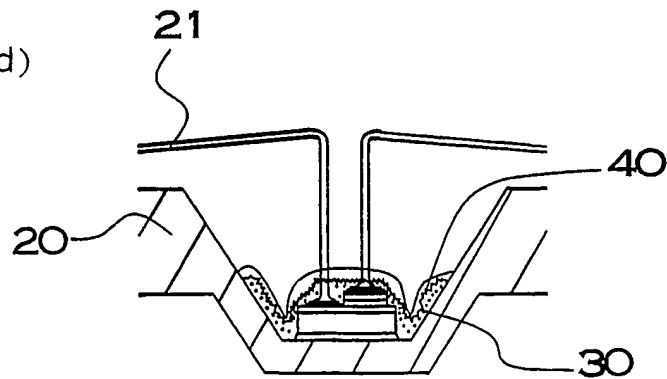
(b)



(c)



(d)



19 / 28

FIG. 34

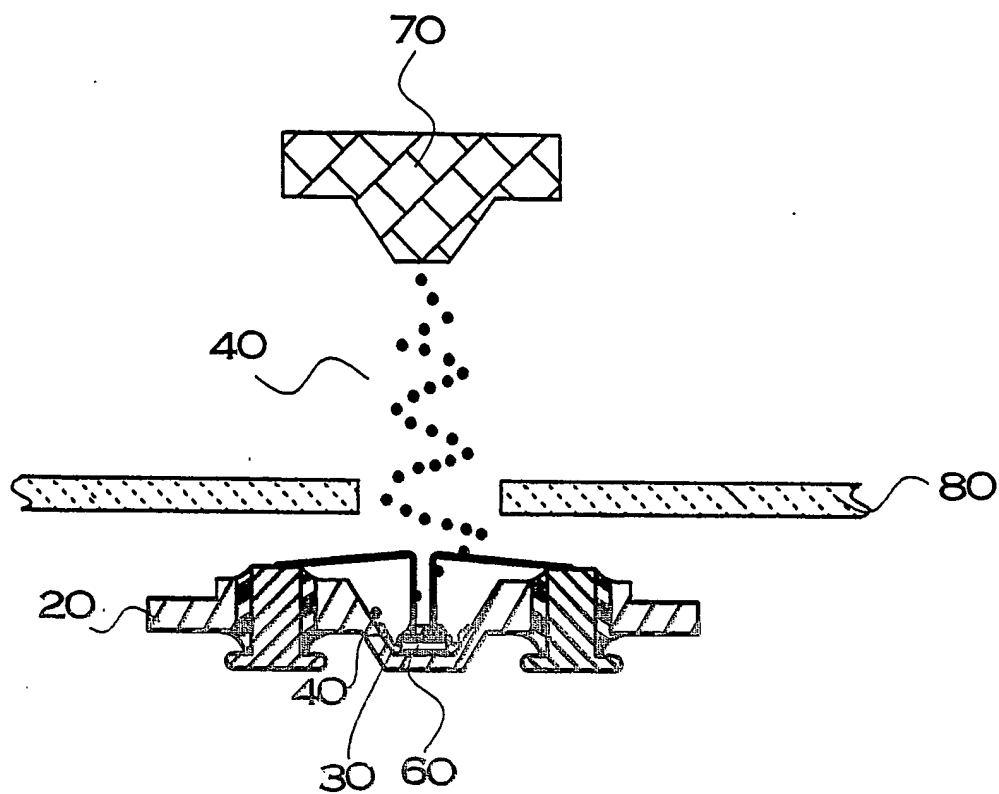
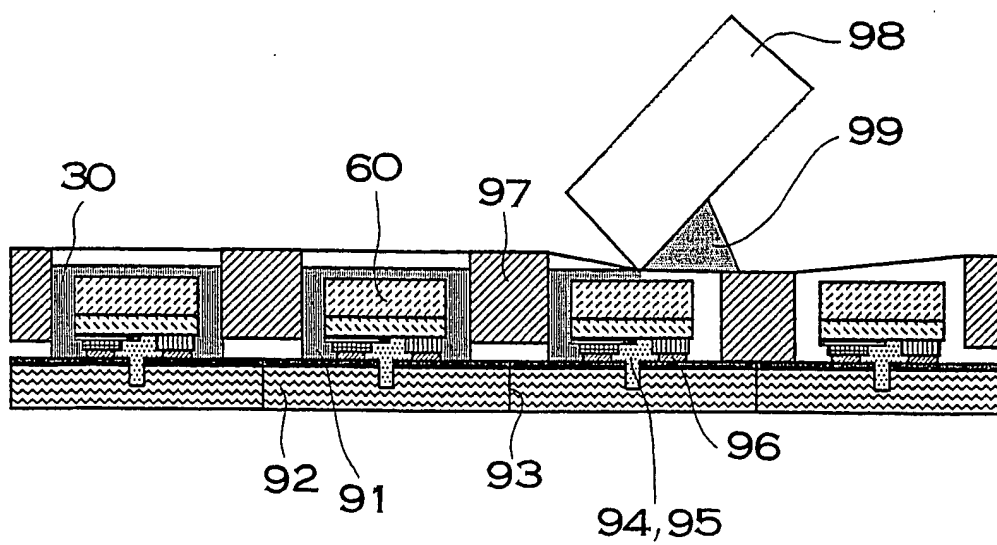


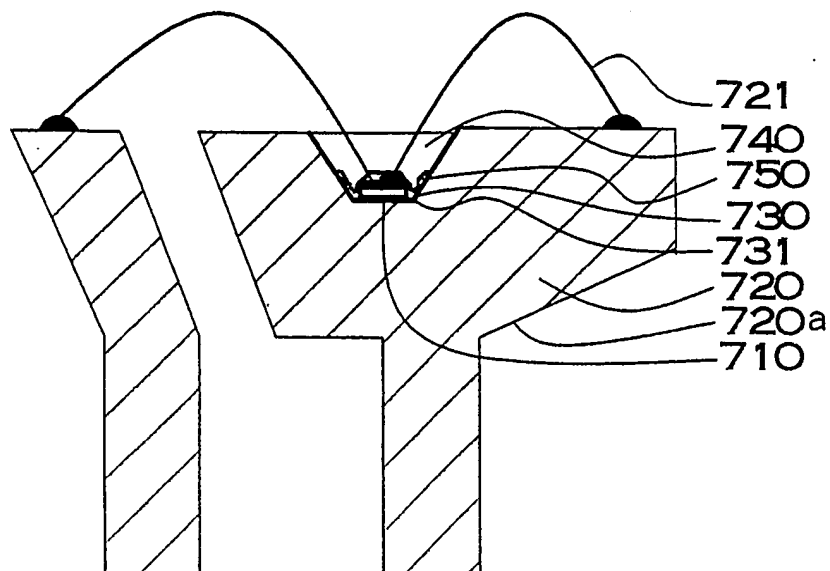
FIG. 35



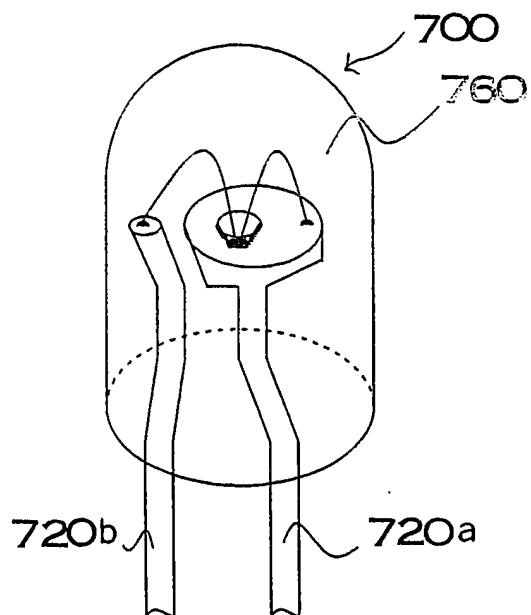
20/28

FIG. 36

(a)



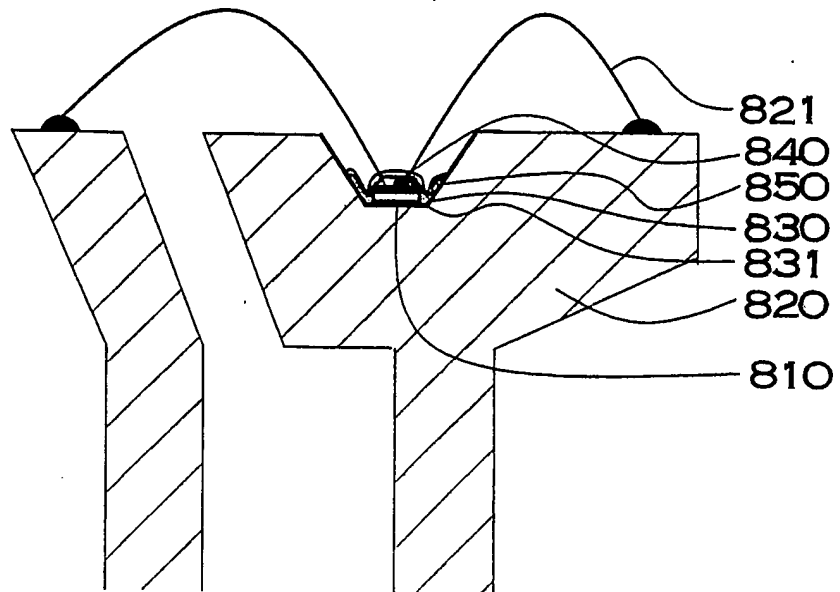
(b)



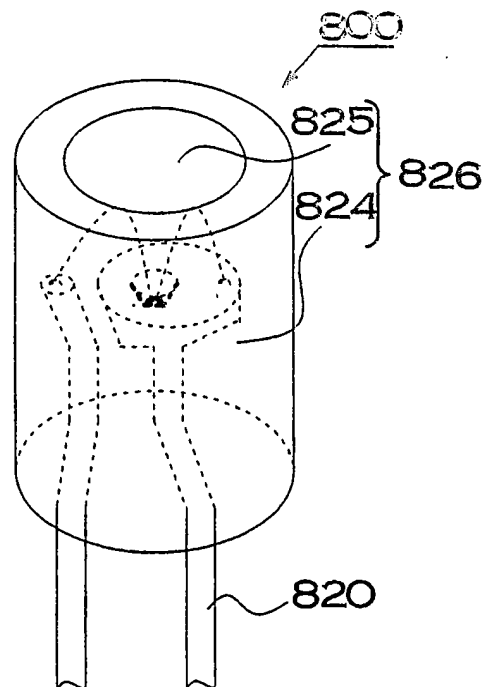
21/28

FIG. 37

(a)

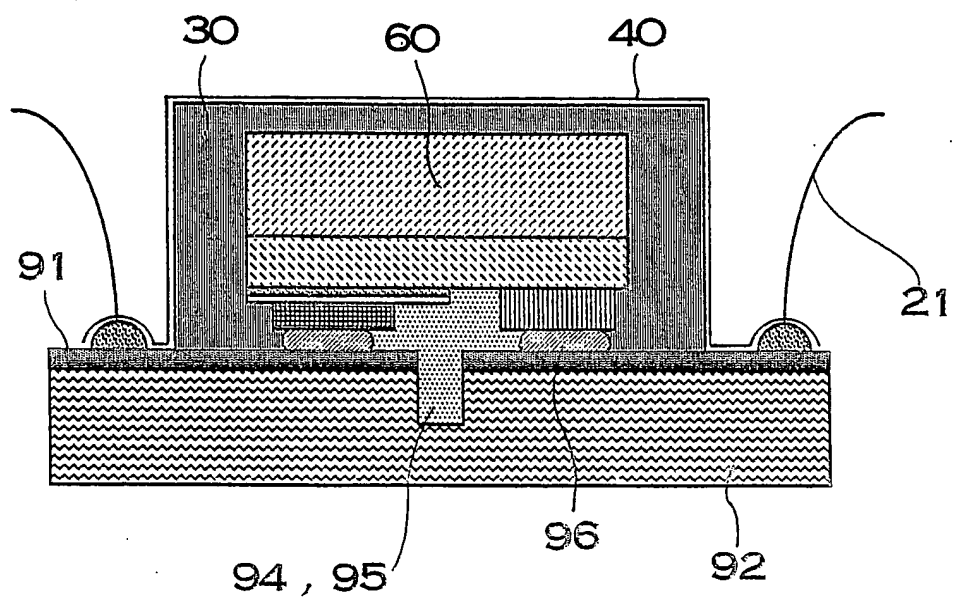


(b)



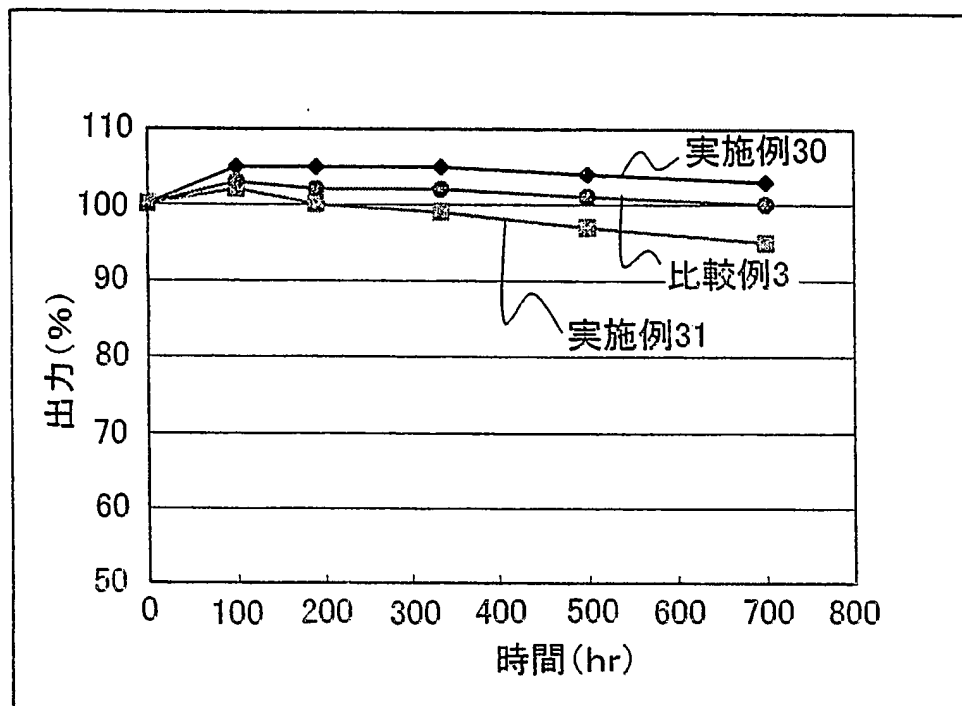
22/28

FIG. 38



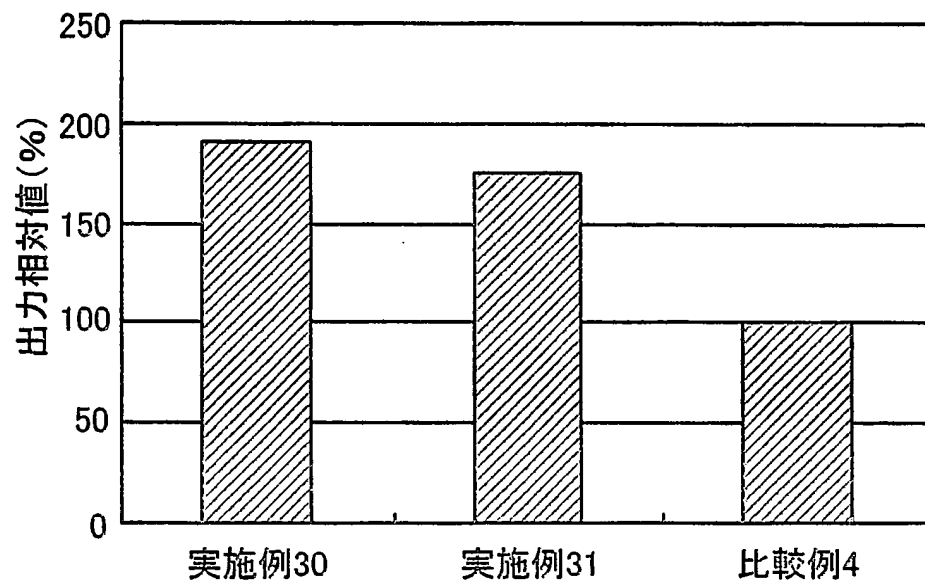
23 / 28

FIG. 39



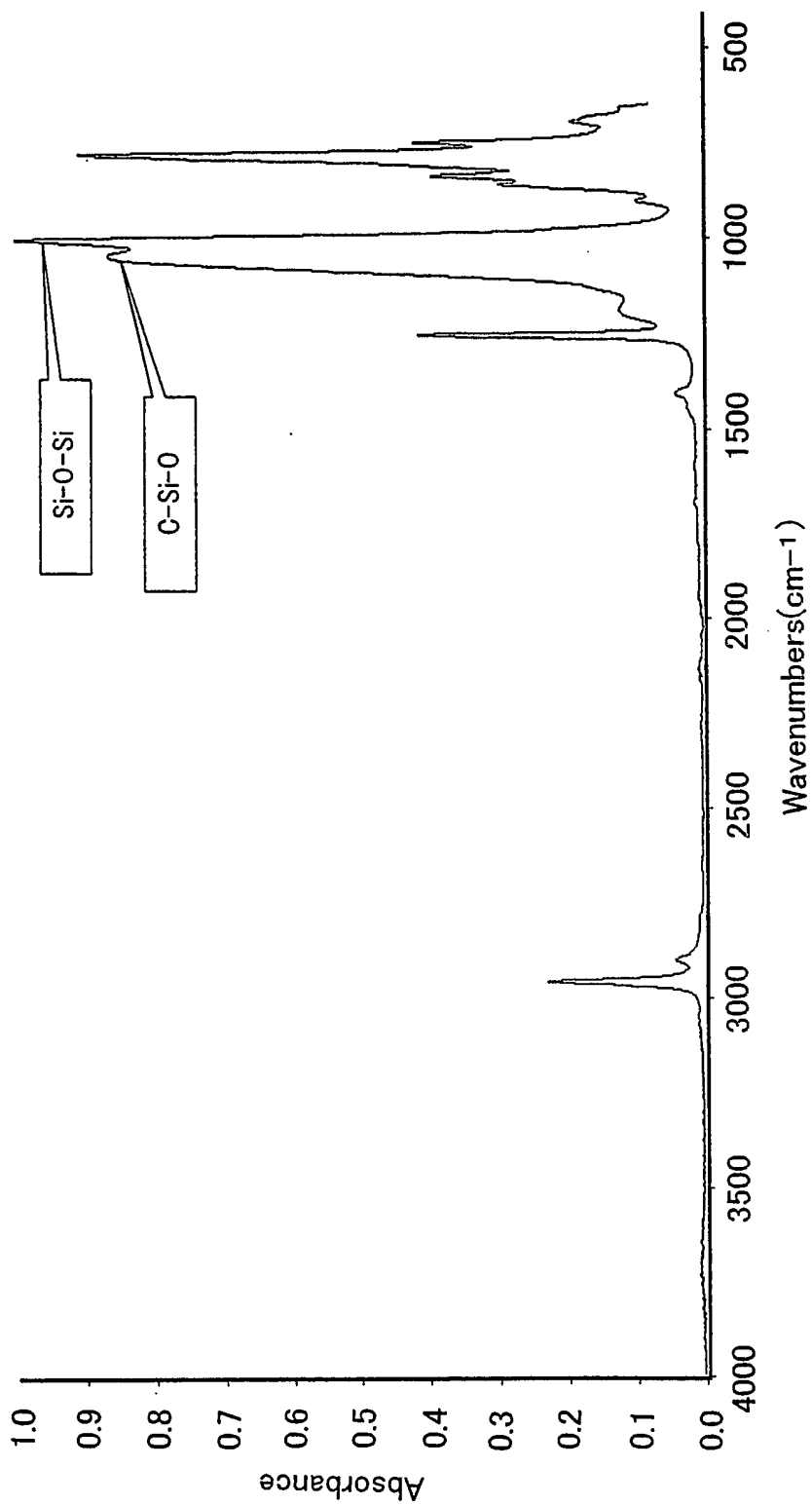
24 / 28

FIG. 40



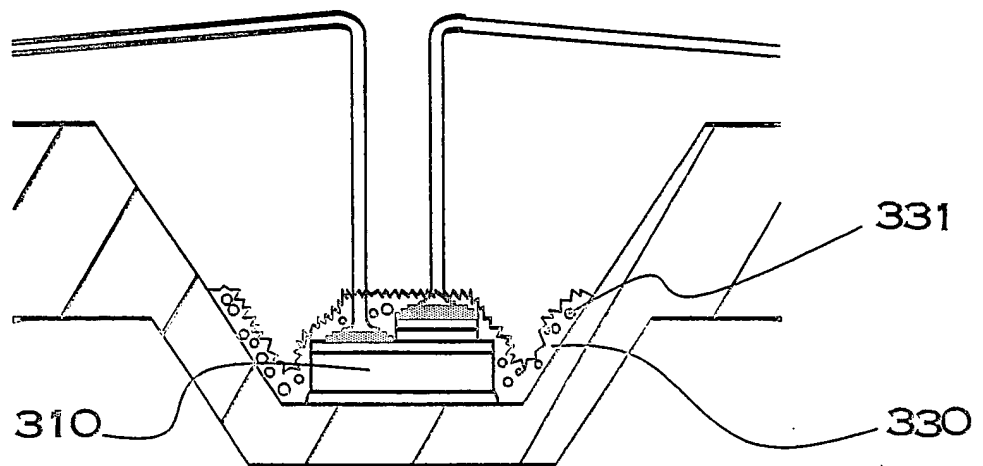
25 / 28

FIG. 41



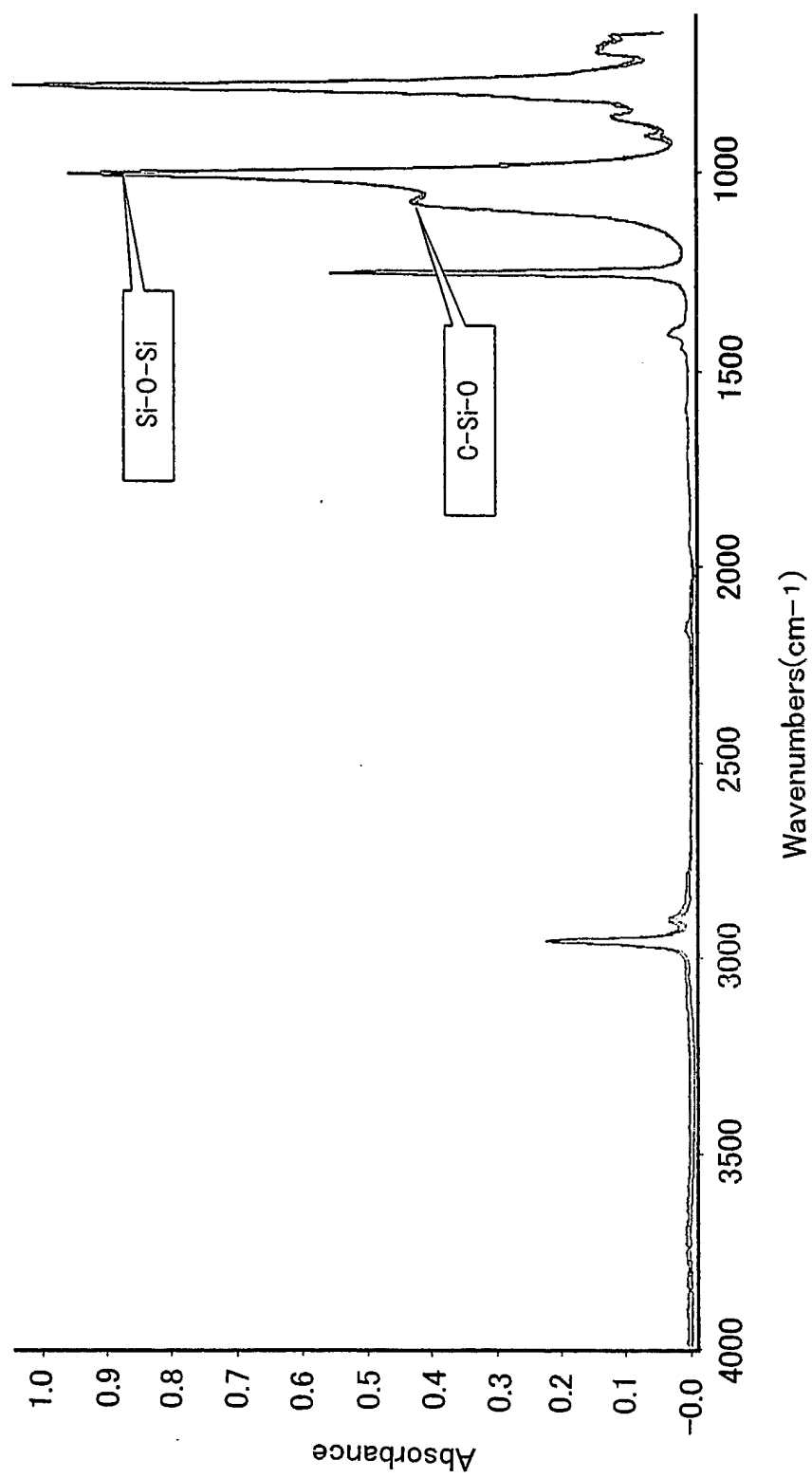
26 / 28

FIG. 42



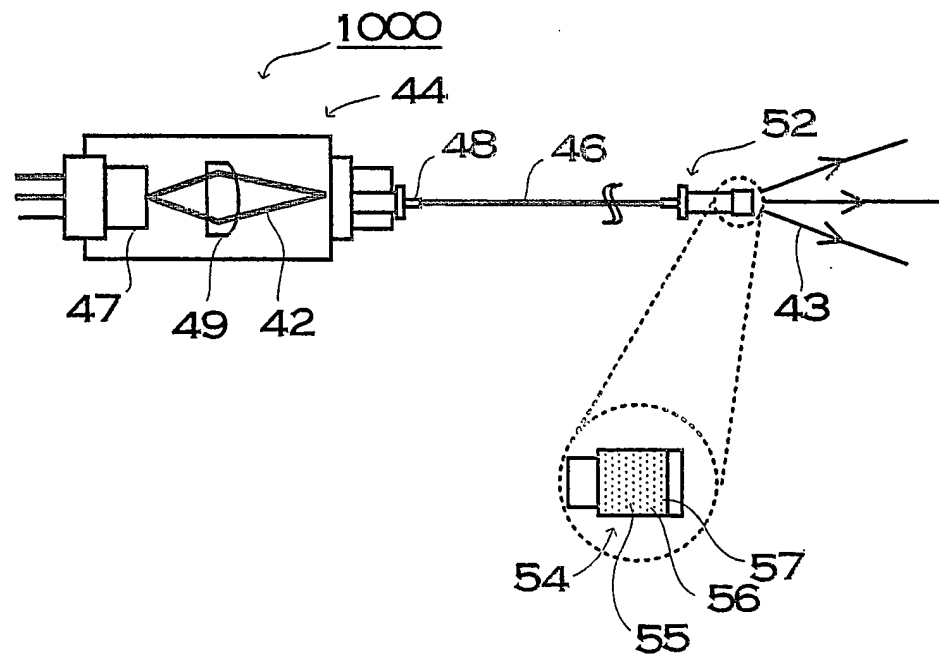
27/28

FIG. 43



28 / 28

FIG. 44



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003363

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09K11/02, C09K11/00, C09K11/80, C09K11/59, H01L33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09K11/00-C09K11/89, H01L33/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-45189 A (Oki Electric Industry Co., Ltd.), 14 February, 1995 (14.02.95), Claims; examples (Family: none)	1-5, 11-15, 32, 33
X	JP 6-251876 A (Yazaki Corp.), 09 September, 1994 (09.09.94), Claims; examples (Family: none)	1-5, 11-15, 32, 33
X	JP 9-92213 A (Toshiba Corp.), 04 April, 1997 (04.04.97), Claims; Par. No. [0014]; examples & US 5811924 A	1-5, 11-15, 32, 33

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 June, 2004 (08.06.04)Date of mailing of the international search report
29 June, 2004 (29.06.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003363

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-198573 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 12 July, 2002 (12.07.02), Claims; examples & EP 936682 A1	18-31
X	JP 2001-177145 A (Toshiba Electronic Engineering Corp.), 29 June, 2001 (29.06.01), Claims; examples & EP 1111689 A2	18-31
A	WO 01/040403 A1 (Osram Opto Semikondutors GmbH.), 07 June, 2001 (07.06.01), Claims & JP 2003-515655 A	26,27
A	JP 2002-76434 A (Toyoda Gosei Co., Ltd.), 15 March, 2002 (15.03.02), Claims & US 2002/0043926 A1	26,27
A	JP 2002-359403 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 13 December, 2002 (13.12.02), Par. Nos. [0066] to [0070] (Family: none)	1-47
A	JP 11-3051 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 06 January, 1999 (06.01.99), Claims; Par. No. [0035] (Family: none)	1-47

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003363

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(see extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003363

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

The inventions according to claims 1 to 17 and 32 to 34 have a common matter of "a light emitting film which comprises a filler material containing a light-emitting material and a binder material comprising an oxide-hydroxide of a metal element".

The inventions according to claims 18 to 31 have a common matter of "a luminescent device having a light emitting layer containing phosphor particles excited by a light from a luminescent element and a binder material for holding the phosphor particles dispersed therein".

The inventions according to claims 35 to 46 have a common matter of "a luminescent device in which a light emitting element is coated with an inorganic binder and the inorganic binder is coated with a resin through the impregnation with the resin".

The matter common to the inventions according to claims 1 to 46 is "a light-emitting film comprising a light-emitting material and a binder", which is known to the public, as is described in documents 1 to 3. Therefore, this common matter is not a technical feature making the contribution over the prior art. As a result, the group of inventions according to claims 1 to 17 and 32 to 34, the group of inventions according to claims 18 to 31, and the group of inventions according to 35 to 46 are not so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl7. C09K11/02, C09K11/00, C09K11/80, C09K11/59, H01L33/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl7. C09K11/00-C09K11/89, H01L33/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 7-45189 A(沖電気工業株式会社) 1995. 02. 14 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1~5, 11~15, 32, 33
X	JP 6-251876 A(矢崎総業株式会社) 1994. 09. 09 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1~5, 11~15, 32, 33
X	JP 9-92213 A(株式会社東芝) 1997. 04. 04 特許請求の範囲、段落0014 実施例 & US5811924 A	1~5, 11~15, 32, 33

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 06. 2004

国際調査報告の発送日

29. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

4 V

9155

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-198573 A(日亜化学工業株式会社)2002. 07. 12 特許請求の範囲、実施例 & EP 936682 A1	18~31
X	JP 2001-177145 A(東芝電子エンジニアリング株式会社)2001. 06. 29 特許請求の範囲、実施例 & EP 1111689 A2	18~31
A	WO 01/040403 A1 (Osram Opto Semiconductors GmbH)2001. 06. 07 特許請求の範囲 & JP 2003-515655 A	26, 27
A	JP 2002-76434 A (豊田合成株式会社)2002. 03. 15 特許請求範囲 & US 2002/0043926 A1	26, 27
A	JP 2002-359403 A(日亜化学工業株式会社)2002. 12. 13 段落0066-0070 (ファミリーなし)	1-47
A	JP 11-3051 A(日亜化学工業株式会社)1999. 01. 06 特許請求の範囲、段落0035 (ファミリーなし)	1-47

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

（別紙参照）

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

(別紙)

請求の範囲1～17, 32～34に係る発明は「発光材料を含むフィラー材と、少なくとも金属元素の酸化水酸化物を含有するバインダー部材で構成される発光膜」を共通の事項としている。

請求の範囲18～31に係る発明は「発光素子の光で励起される蛍光体粒子と、前記蛍光体粒子を分散して保持するバインダ部材とを有する発光層を備えた発光装置」を共通の事項としている。

請求の範囲35～46に係る発明は「発光素子が無機バインダにより被覆され、前記無機バインダは、樹脂を含浸することにより樹脂により被覆されている発光装置」を共通の事項としている。

請求の範囲1～46に係る発明に共通する事項は「発光材料とバインダを含む発光膜」であるが、これは、文献1～3に記載されるように公知であるから、この点を先行技術に対して貢献する技術的特徴と認めることはできないので、請求の範囲1～17, 32～34に係る発明、請求の範囲18～31に係る発明、請求の範囲35～46に係る発明群は、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているとはいえない。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.